Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Breslau.

Die Komplexbildung zwischen Bleinitrat und Kaliumnitrat.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau,

eingereicht und mit Genehmigung derselben veröffentlicht

von

Warren Kendall Lewis

(Swett Fellow, Mass. Inst. Tech.)

aus Laurel, Delaware, U. S. A.

Am Montag, den 20. Juli 1908, 11½ Uhr,

in der Aula Leopoldina

Vortrag:

Das Massenwirkungsgesetz in wässrigen Lösungen,

nachher

Promotion.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Druck von Graß, Barth & Comp. (W. Friedrich) in Breslau 515 08

Veröffentlicht mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Königlichen Universität Breslau.

Referent: Geheimrat Professor Dr. Ladenburg.

Das mündliche Examen hat stattgefunden am 1. Juli 1908.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1906 bis März 1908 in dem Chemischen Laboratorium der Universität Breslau ausgeführt. Dem Direktor des Instituts,

Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Ladenburg,

erlaube ich mir für sein Interesse und Wohlwollen meinen Dank auszusprechen.

Herrn Prof. Abegg bin ich für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit, sowie für seine Unterstützung und seinen Rat bei der Ausführung derselben zu herzlichstem Dank verpflichtet.

Auch Herrn Privatdozent Dr. Sackur danke ich für die freundliche Hilfe, die er mir im Laufe der Arbeit immer zukommen ließ.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548206_0010

Einleitung.

Das Problem der Löslichkeitsbeeinflussung eines Salzes durch die Gegenwart eines anderen gleichionigen Salzes ist zuerst von Nernst theoretisch und experimentell behandelt worden (Zeitschr. für phys. Chem. IV, S. 372, 1889.). Noyes (Z. phys. Chemie VI, S. 241, Jahr. 1891.) hat später diese Nernstsche Theorie mit Erfolg auf einige Beobachtungen früherer Forscher angewendet (Kopp, Karsten, Rüdorff etc.). Man fand aber bei den Umrechnungen, daß einige merkwürdige Ausnahmen existierten; vielleicht die auffallendste unter ihnen war der von Kopp (Annalen der Chemie, XXXIV, S. 260 J. 1840) beobachtete Fall des KNO_3 und $Pb(NO_3)_2$. Es zeigte sich nämlich, daß jedes dieser Salze, sowohl KNO_3 wie auch $Pb(NO_3)_2$, eine außergewöhnlich große Löslichkeit besaß, wenn es in einer Lösung vorlag, die mit beiden Salzen gesättigt war und die beide als Bodenkörper enthielt.

Die Löslichkeit erwies sich als etwa doppelt so groß wie die normale, und Noyes vermutete als Ursache dieses Verhaltens eine Bildung von Komplexen. Er versuchte gemeinschaftlich mit M. Le Blanc (Z. phys. Chem. VI, S. 385 J. 1890) diese Ansicht dadurch zu bestätigen, daß er die Gefrierpunkte verschiedener Lösungen von $Pb(NO_3)_2$-

KNO_3 - Gemischen bestimmte. Tatsächlich waren die Gefrierpunktserniedrigungen des Gemisches bedeutend geringer als die Summe der Gefrierpunktserniedrigungen der einzelnen Lösungen. Es wurde auch schon von Noyes und Le Blanc als bemerkenswerte Tatsache hervorgehoben, daß, wie bereits aus den Angaben von Kopp hervorgeht, die Löslichkeiten von $Pb(NO_3)_2$-$NaNO_3$-Gemischen Werte zeigen, die mit der Auffassung von Nernst gut im Einklang stehen. Es ist also das Verhalten von $Pb(NO_3)_2$ gegen KNO_3 ein ganz anderes wie das von $Pb(NO_3)_2$ gegen $NaNO_3$. Noyes und le Blanc versuchten nun, ob sich vielleicht das Blei durch ein anderes Metall ersetzen ließe, und sie fanden, daß sich $Sr(NO_3)_2$ ebenso anomal zeigte wie $Pb(NO_3)_2$, d. h. daß dieses Salz in KNO_3-Lösungen viel löslicher ist als in Wasser, während in bezug auf $NaNO_3$ kein Widerspruch mit der Theorie vorhanden ist. Dieser Gegenstand wurde dann nicht mehr berührt, bis Cumming den Versuch machte, das Normalpotential von Blei gegen eine 1-normale $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionenlösung mittels der Potentiale von Pb gegen eine Lösung von $Pb(NO_3)_2$ mit verschiedenen Zusätzen von Alkalinitrat, zu messen. Aus der Theorie würde folgen, daß, da nach unseren heutigen Ansichten die Alkalinitrate gleich stark ionisiert sind, die Potentiale von Pb gegen $Pb(NO_3)_2$-Lösungen mit gleich molekularen Alkalinitratzusätzen alle gleich sein müßten, abgesehen von den durch die Potentiale der Zwischenflüssigkeit hervorgerufenen Differenzen, die aber dadurch ausgeschaltet werden konnten, daß als Zwischenflüssigkeit eine gesättigte Lösung von NH_4NO_3 zur Verwendung kam. (Z. f. Elektroch. 1907, 17; 21; Proc. Farad. Soc. Lond. Dez. 1906.)

Es zeigte sich aber, daß die Potentiale von der Natur des Alkali-Metalls stark abhängig waren, wie folgende Tabelle, die Cumming angibt, beweist:

$Pb(NO_3)_2$ - Konc. = 0,10 Mol./Lit. Alkalizusatz, Mol./Lit.	E. M. F.*) (Am. nitrat)	(direkt)
0	0.449	0.455
0.10 KNO_3	0.454	0.460
0.50 KNO_3	0.465	0.469
1.00 KNO_3	0.478	0.480
1.00 NH_4NO_3	0.474	0.479
1.00 $NaNO_3$	0.465	0.469
2.00 KNO_3	0.490	0.490
3.00 KNO_3	0.499	0.498
5.00 NH_4NO_3	0.512	0.510
10.00 NH_4NO_3	0.529	0.529

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die kleinste Erhöhung bei Zusatz von Natriumnitrat stattfindet. Betrachten wir diese Erhöhung als die Normalerhöhung des Potentials von Pb gegen eine 0.1-normale $Pb(NO_3)_2$-Lösung unter Zusatz von Alkalinitrat (1 Norm.), so lassen sich die viel stärkeren Erhöhungen in den Fällen des KNO_3 und des NH_4NO_3 nur durch die Annahme einer weitgehenden Komplexbildung erklären. Diese Tatsachen stehen, wie man sieht, vollständig im Einklang mit den Beobachtungen von Noyes und Le Blanc.

Aus den oben erwähnten Zahlen von Kopp geht hervor, daß in einer Lösung, die mit KNO_3 und $Ba(NO_3)_2$ gesättigt ist und die beiden Salze als Bodenkörper enthält, die Löslichkeit von KNO_3 erhöht ist. Ob diese Zahlen wirklich zuverlässig sind, ist schon deshalb unsicher, weil sie aus der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts stammen und weil aus den Angaben nicht mit Bestimmtheit hervorgeht, ob die Lösungen wirklich gesättigt waren oder nicht. Wenn wir aber trotzdem auch diesen Zahlen einen

*) Gegen 1-n-Kal. elec.

gewissen Wert beilegen wollen, so läßt sich schon aus ihnen eine Tendenz zur Komplexbildung erkennen, was bedeuten würde, daß Blei auch durch Barium ersetzt werden kann. Mit $Ca(NO_3)_2$ sind keine Versuche angestellt worden, offenbar weil infolge der enormen Löslichkeit dieses Salzes die experimentellen Schwierigkeiten sehr erhöht werden und da außerdem Schlüsse aus dem Verhalten so konzentrierter Lösungen kaum zulässig sind.

Es ist kein Fall bekannt, in dem Salpetersäure sich durch ein anderes Anion hätte ersetzen lassen. Das Verhalten der Bleihaloide (vgl. v. Ende, Zeitschr. f. Anorg. 26, 129), des Sulfats, des Acetats usw., ist vollkommen normal. Ich habe, wie später gezeigt werden soll, die Bleihaloidate untersucht, um zu sehen, ob ihr Verhalten dem des Nitrats analog ist.

Die Theorie von Abegg und Bodländer hat als eine allgemeine Regel hervorgehoben, daß die starken Ionen im allgemeinen wenig zur Komplexbildung neigen und es hat sich in der Tat auch gezeigt, daß das Anion der Salpetersäure, eines der stärksten Säureionen, fast nie in Komplexen auftritt. Es scheint aber doch, als ob im vorliegenden Fall der Blei- und Kaliumsalze die Salpetersäure wirklich in einen Komplex eingeht. Doch ist dies ganz außergewöhnlich.

Die bisher beobachteten Additions-Verbindungen lassen sich prinzipiell in zwei Typen einteilen:

1. Das Anion resp. Kation vereinigt sich mit irgend einem anderen neutralen Molekül, um ein neues Anion resp. Kation zu bilden. Es ist das der Fall, den man gewöhnlich Komplexbildung nennt. Beispiele dafür sind:

a) $Ag^{\cdot} + Cl' + 2\ NH_3 \rightleftarrows Cl' + Ag\ (NH_3)_2^{\cdot}$.

b) $2\ K^{\cdot} + 2\ Cl' + Pt\ Cl_4 \rightleftarrows 2\ K^{\cdot} + Pt\ Cl_6''$.

Das Charakteristische an diesem Vorgange ist, daß hier immer mindestens ein Ion vorhanden ist, das nicht in

das Komplexion eintritt, das zur Bildung dieses Komplexions nicht erforderlich ist, und das durch beliebige andere Ionen mit gleichnamiger Ladung ersetzt werden kann, d. h. die obigen Gleichungen können wir schreiben:

a) $Ag^{\cdot} + 2\,NH_3 \rightleftarrows Ag\,(NH_3)^{\cdot}{}_2$.

b) $2\,Cl' + Pt\,Cl_4 \rightleftarrows Pt\,Cl_6''$.

Solche Ionen wie das Chlor im ersten und das Kalium im zweiten Falle möchte ich der Kürze wegen „freie Ionen“ nennen. Diese Bezeichnung soll im folgenden beibehalten werden. Offenbar beeinflußt dieses freie Ion den Grad der Komplexbildung. Dies wird am besten durch ein Beispiel veranschaulicht:

In der oben erwähnten Reaktion:

$$Ag^{\cdot} + 2\,NH_3 \rightleftarrows Ag\,(NH_3)\,{}^{\cdot}_{2},$$

geht die Komplexbildung viel weiter, wenn NO'_3 das freie Ion ist, als wenn I' diese Rolle spielt. Das Komplexion zerfällt nämlich nach dem Massenwirkungsgesetz in seine Komponenten. Sind nun Jodionen vorhanden, so ist die mögliche Silberionenkonzentration durch die ungeheuer kleine Löslichkeit des Silberjodids beschränkt und deswegen ist eine hohe Komplexionenkonzentration in der Lösung ausgeschlossen. Nimmt man dagegen $Ag\,NO_3$, so ist wegen dessen größerer Löslichkeit eine höhere Silberionenkonzentration und infolgedessen auch eine höhere Komplexionenkonzentration möglich. Es ist mehrmals gezeigt worden, daß die Gleichgewichtskonstante des betreffenden Komplexes von dem freien Ion vollständig unabhängig ist und daß also diese Beeinflussung der Komplexbildung nur eine indirekte sein kann. Wir können deshalb das Vorhandensein eines Ions, welches durch ein beliebiges anderes mit demselben Vorzeichen ersetzt werden kann, ohne daß die chemische Konstitution des übrigen Teils beeinflußt oder sein chemisches Verhalten verändert wird, als das Charakteristikum einer Komplex-

verbindung betrachten. In gewissen Fällen kann die komplexe Natur eines Ions direkt durch Elektrolyse nachgewiesen werden. So ist z. B. bei dem Salz $KAg(CN)_2 = K^{\cdot} + Ag(CN)_2'$ das Silber in das Anion getreten und wandert dementsprechend, obwohl es ein Metall ist, im Sinne des negativen Stromes, was durch Konzentrationsbestimmungen nachweisbar ist. Doch kann dieser Nachweis infolge der Ungenauigkeit der Überführungsmessungen versagen, wenn das metallhaltige Komplexanion eine Tendenz zu weitgehender Dissoziation zeigt.

2. Der andere Fall ist der, daß sich zwei elektrisch neutrale Moleküle mit einander vereinigen, was man in der Regel als Doppelsalzbildung bezeichnet. Ein typisches Beispiel dafür bieten die Alaune. Ferner können dazu die Ammoniumdoppelsalze der Schwermetalle und noch einige andere Verbindungen gezählt werden. Man kann für diese Gruppe folgende allgemeine Sätze aufstellen:

1. Die Lösungen solcher Doppelsalze zeigen alle Reaktionen der einzelnen Komponenten.
2. Die Leitfähigkeiten, Gefrierpunkte und die anderen physikalischen Konstanten solcher Lösungen setzen sich annähernd additiv aus denen der einzelnen Komponenten zusammen.
3. Die Ionen der Doppelsalze zeigen in jedem Falle ein normales Wanderungsverhalten bei der Elektrolyse.
4. Das sicherste Kennzeichen einer solchen Doppelverbindung ist das Fehlen des für die erste Gruppe charakteristischen freien Ions. Es können zwar auch hier die einzelnen Teile substituiert werden, aber nur in viel beschränkterem Maße als bei den Komplexverbindungen. Während, wie oben ausgeführt, z. B. in der Komplexverbindung $K_4(CN)_6Fe$ das Kalium durch irgend ein beliebiges Kation

ersetzt werden kann, so ist nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse in den Alaunen das SO''_4 nur durch SeO_4'' resp. CrO_4'', das Al''' nur durch Cr''', Fe''', Mn''' und Ga''', das K' nur durch ein starkes positives Ion*)-substituierbar.

Es ist eine viel umstrittene und schwer zu beantwortende Frage, ob nicht vielleicht die sogenannten Doppelsalze dem ersten Typus zuzuzählen sind. Ein Unterschied zwischen den beiden Gruppen von Salzen in festem Zustande läßt sich sicher nicht konstatieren, weil wir in den Eigenschaften solcher Salze Verschiedenheiten, die wir als Anhaltspunkte für eine solche Einteilung ansehen können, nicht antreffen. Wenn sich überhaupt ein Unterschied feststellen läßt, so ist dies nur in Lösung möglich. Die Forscher, welche die Identität der beiden Klassen vertreten, sind der Ansicht, daß die Doppelsalze Komplexsalze sind, deren Ionen aber in der Lösung weitgehend in ihre Einzelkomponenten gespalten sind. Allerdings liegen auch für den Fall der Lösungen zu einer endgültigen Beantwortung der Frage noch nicht genug Untersuchungen vor. Bis jetzt hatte man sich immer hauptsächlich auf das Krystallisationsvermögen als Charakteristikum beschränkt, d. h. man sah diejenigen Salze als existenzfähig an, die man auskrystallisieren konnte. Die Existenzfähigkeit im festen Zustande ist aber eine Frage der Löslichkeit und die Löslichkeit ist von dem freien Ion abhängig. Deshalb läßt sich auf diese Weise nicht zwischen den beiden Möglichkeiten entscheiden. Mit den Lösungen hat man sich bis jetzt weniger beschäftigt, zum Teil wohl deshalb, weil die Schwierigkeiten sehr groß sind. Es ist gezeigt worden, daß die Eigenschaften (Gefrierpunkte und Leitfähigkeiten) der verdünnten Alaun-

*) Vgl. aber Abegg, Handb. 3. Bd. 1. Abt. 87. Es sollten auch demnach Cu- resp. Mg-Alaune bekannt sein.

lösungen keine Anomalitäten zeigen und deshalb dürfen wir sagen, daß die Komplex- resp. Doppelsalzbildung hier sehr gering ist. In konzentrierten Lösungen läßt sich dagegen zeigen, daß die beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen und die Leitfähigkeiten hinter den berechneten um 10 % zurückbleiben. Durch ein eingehendes Studium der gemischten Lösungen, und durch einen Vergleich der relativen Zurückdrängungen der Gefrierpunktserniedrigungen und Leitfähigkeiten könnte man vielleicht Schlüsse über die Natur des komplexen-Moleküls ziehen. Die Messungen sind aber nicht genau genug, um solche Schlüsse zu ermöglichen. Überführungszahlen sollen uns die Möglichkeit darbieten, komplexe Ionen nachzuweisen. Genaue Messungen dieser Art sind aber sehr schwierig und sind bis jetzt mit den eigentlichen sogenannten Doppelsalzen noch nicht angestellt worden. Es läßt sich daher nicht sagen, ob die zweite Klasse mit der ersten identifiziert werden kann oder nicht. Einige weitere Betrachtungen über diese Frage werden wir später anführen.

Bezüglich unseres $Pb(NO_3)_2$-KNO_3-Gemisches sind nun, wenn eine Komplexbildung im Sinne des ersten Typus vorliegt, drei Fälle möglich:

a. NO_3' vereinigt sich mit neutralem $Pb(NO_3)_2$. Verläuft die Komplexbildung derart, so muß sie von dem Metallion des zugefügten Nitrates unabhängig sein, was aber, wie schon ausgeführt, nicht zutrifft.

b. NO_3' vereinigt sich mit KNO_3 auf irgend eine Weise, wobei aber die Komplexbildung von $Pb^{\cdot\cdot}$ unabhängig sein müßte, was auch nicht der Fall ist.

c. $K^{\cdot}$ lagert sich mit $Pb(NO_3)_2$, oder, was dasselbe ist, $Pb^{\cdot\cdot}$ mit KNO_3 zusammen zu einem komplexen Kation. In diesem Falle ist es leicht verständlich, daß die Komplexbildung von allen drei Komponenten abhängig sein kann, was mit den Tatsachen übereinstimmt. Liegt

also wirklich Komplexbildung vor, so ist dies die einzige mögliche Erklärung.

Nun ist es aber auch denkbar, daß in der Lösung ein Doppelsalz nach dem zweiten Typus entsteht von der Form:

$$[Pb(NO_3)_2]_m[KNO_3]_n.$$

Das vorliegende Tatsachenmaterial gestattet nicht, zwischen diesen beiden Möglichkeiten eine Entscheidung zu treffen.

Es ist die Tatsache, daß sich KNO_3 und $NaNO_3$ dem $Pb(NO_3)_2$ gegenüber so verschieden verhalten, besonders deswegen zu betonen, weil in keiner Gruppe des periodischen Systems die Ähnlichkeiten zwischen den einzelnen Gliedern so auffallend sind, wie bei den Alkalimetallen. Die Metalle selbst wie auch ihre Salze zeigen sonst eine auffallende Ähnlichkeit in bezug auf Schmelzpunkte, Flüchtigkeit, Löslichkeit, Reaktionsfähigkeit etc. Die Affinitäten der verschiedenen Alkalien sind von derselben Größenordnung; in fast allen Fällen können sie sich gegenseitig ersetzen. Diese Verhältnisse erschweren in mancher Hinsicht die genaue Charakterisierung und scharfe gegenseitige Abgrenzung ihrer Eigenschaften ganz beträchtlich. Deshalb schien es besonders empfehlenswert, den oben erwähnten Fall, in welchem K und Na, zwei so eng verwandte und einander ähnliche Alkalien, so auffallende Differenzen in ihrem Verhalten zeigen, genauer zu untersuchen.

Eine andere wenig beachtete Tatsache ist von Noyes in der oben zitierten Arbeit hervorgehoben worden. Obwohl nämlich, nach der Leitfähigkeit zu schließen, die Dissoziationsgrade von KNO_3 und $NaNO_3$ fast genau gleich sind, so sind doch die Gefrierpunktserniedrigungen von $NaNO_3$-Lösungen bedeutend größer als die von KNO_3-Lösungen. Noyes erklärt diese Tatsache durch die Annahme, daß die einzelnen KNO_3-Molekeln sich mindestens

teilweise zu polymeren Molekeln vereinigen. Weiteres hierüber ist nicht bekannt. —

Die Messungen von Kopp zeigen, daß die gemeinsame Löslichkeit von KNO_3 und $NaNO_3$ in Wasser größer ist, als die Summe der einzelnen Löslichkeiten; diese ganz eigenartige Erscheinung bedarf noch eines weiteren Studiums. —

Von Grosschuff (Ber. d. D. ch. Ges., 37, 1489) wurde gezeigt, daß die Metalle der Kaliumgruppe, K, Rb, Cs, auch NH_4, saure Nitrate zu bilden fähig sind; es ist ihm aber nicht gelungen, solche saure Nitrate von Li und Na darzustellen. —

Ob diese verschiedenen Tatsachen in irgend einem Zusammenhang stehen, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden, und es sind erst weitere Ergebnisse abzuwarten, ehe man bestimmtere Schlüsse ziehen kann. Wie später ausgeführt wird, habe ich einige Versuche nach dieser Richtung hin unternommen.

Nernst hat uns durch seine am Anfang erwähnte Theorie die Bedeutung dieser Erscheinungen erst zu verstehen gelehrt. Ihm haben wir auch für das weitere Studium dieser Probleme eine zweite mächtige Waffe zu verdanken in der Theorie der elektrolytischen Potentiale. Er hat die bekannte Theorie aufgestellt, daß das elektrolytische Potential eines Metalls gegen die Lösung eines seiner Salze nur von dem Metall und der Konzentration des Metallions in der Lösung abhängig ist. Dafür hat er die ebenfalls wohlbekannte Gleichung,

$$e = e_0 + \frac{RT}{nF} \ln x,$$

aufgestellt, in der x die Konzentration des Metallions bedeutet. (Nernst, Theor. Chem. 5. Aufl. 1907, 725.)

Ist das Normalpotential e_0 einmal bekannt, so können wir durch einfache Messung des Potentialsprungs zwischen

Metall und Lösung die Ionenkonzentration des Metalls in der Lösung direkt ermitteln. Diese Methode, die offenbar für das Studium der Konzentrationsverhältnisse der verschiedenen Molekeln und Ionenarten in einer Lösung von größter Wichtigkeit ist, hat Noyes seinerzeit noch nicht verwertet. Labendzinski (Dissert. Breslau 1904) und Sackur (Zentralbl. 1904, 863) wiesen nach, daß Potentialmessungen von Blei gegen $Pb(NO_3)_2$-Lösungen durchführbar sind und übereinstimmende, zuverlässige Resultate liefern. Daß dabei Störungen eintreten, ist nicht zu verwundern, da zu erwarten ist, daß ein so hoch in der Potentialreihe stehendes Metall wie Blei durch Nitrate angegriffen wird. Peters (Ztschr. Anorg. Ch. 11. 116—159) hat nämlich gezeigt, daß metallisches Blei, wenn man es mit einer Lösung von $Pb(NO_3)_2$ in der Siedehitze behandelt, weitgehend zerfressen wird, wobei das Nitrat, wenigstens teilweise, zu Nitrit reduziert wird und wobei Verbindungen von basischem, komplexem Nitrit entstehen, die vermutlich nicht einheitlich sind. Ich habe auch selbst gefunden, daß tatsächlich Blei, wenn man es mit einer 2-normalen $Pb(NO_3)_2$-Lösung eine Zeitlang bei 25° im Thermostaten schüttelt, beträchtlich angefressen wird und daß zuerst die Lösung vollständig klar bleibt, obwohl ein bedeutender Gewichtsverlust des Bleis stattfindet, während nach einigen Tagen ein gelber Niederschlag sich langsam absetzt. Die Lösung und der Niederschlag wurden nicht weiter untersucht, aber schon diese Tatsachen beweisen, daß selbst bei 25° Blei mit einer meßbaren Geschwindigkeit mit $Pb(NO_3)_2$ in Reaktion tritt. Da aber diese Reaktion doch nicht sehr schnell verläuft, so war zu hoffen, daß die Potentiale dadurch nicht gestört werden würden, mindestens nicht zum Anfang der Messung. Daß aber die Potentiale von Blei gegen eine $Pb(NO_3)_2$-Lösung bei 25° auf längere Zeit konstant

bleiben konnten, war ausgeschlossen. Es empfahl sich die Zuverlässigkeit der gemessenen Potentiale dadurch zu prüfen, daß mit verschiedenen Arten von Blei und unter möglichst verschiedenen Bedingungen gearbeitet wurde.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es, diese Methode der Potentialmessungen und die schon von Noyes gebrauchte Methode der Löslichkeitsbestimmung möglichst weitgehend zur Lösung des aufgeworfenen Problems zu verwerten und womöglich das Normalpotential von Blei gegen eine 1-normale $Pb^{\cdot\cdot}$-Lösung zu ermitteln.

Experimenteller Teil.

Die folgenden Messungen wurden sämtlich im Thermostaten bei $25{,}3^0 \pm 0{,}1^0$ C. durchgeführt. Die erste Aufgabe war die Untersuchung der Verhältnisse in gemeinsamen Lösungen von Bleinitrat und den Nitraten von Kalium und Natrium. Zuerst habe ich die gegenseitige Löslichkeit bestimmt. Die Messungen wurden folgendermaßen ausgeführt:

Zur Bestimmung der Löslichkeit von $Pb(NO_3)_2$ in $NaNO_3$-Lösung wurde festes, reines, trockenes $Pb(NO_3)_2$ mit verschieden konzentrierten, bekannten Lösungen von $NaNO_3$ geschüttelt. Darauf wurde eine gewogene Menge der betreffenden gesättigten Lösung mit K_2CrO_4 titriert. Der Titer der K_2CrO_4-Lösung wurde durch Titration mit einer gewogenen Menge von reinem $Pb(NO_3)_2$ festgestellt. Das $Pb(NO_3)_2$ war durch Umkrystallisieren von Kahlbaumschen $Pb(NO_3)_2$ aus 5proz. Salpetersäure und Trocknen des Salzes im Trockenschrank bei 150° hergestellt worden. Es erwies sich durch Analyse (Umwandlung durch Glühen in Oxyd resp. Verwandlung in Sulfat) als vollkommen rein wie folgende Zahlen zeigen.

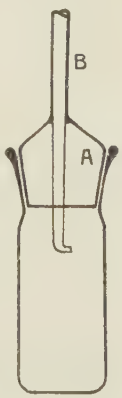
	Gewicht $Pb(NO_3)_2$	Gewicht PbO	% PbO
Erstes Präparat	2,1622	1,1300	67,35
	1,4563	0,7612	67,36
Zweites Präparat	1,7464	1,1767	67,38
	1,6788	1,1315	67,40
	0,4842	0,4434 *	67,38

* Gewicht $PbSO_4$.

Es berechnet sich % PbO = 67,36.

Da sich der Niederschlag von $PbCrO_4$ in der heißen Lösung schnell und vollständig absetzte, konnte die Titration als beendigt angesehen werden, wenn bei weiterem Zusatz von K_2CrO_4 keine Trübung mehr eintrat. Es wurden immer ohne Ausnahme Parallelanalysen gemacht und die angegebenen Werte sind die Mittelwerte von Analysen, die miteinander innerhalb wenigstens 0,2 % übereinstimmten. Auf diese Weise wurde die Löslichkeit des $Pb(NO_3)_2$ in KNO_3 resp. $NaNO_3$ festgestellt.

Die Löslichkeiten der Kalium- resp. Natriumnitrate in den verschiedenen Lösungen von $Pb(NO_3)_2$ wurden durch Eintrocknen der Lösung und Wägung der festen Salze bestimmt; da der Gehalt der Lösung an $Pb(NO_3)_2$ schon bekannt war, so ergab sich der Unterschied zwischen dem gefundenen Gewicht des Salzgemisches und dem bekannten Gewicht des vorhandenen Bleisalzes als das Gewicht der betreffenden Alkalinitrate in der Lösung. Das Eintrocknen wurde in einem von mir konstruierten Fläschchen vorgenommen. Die Flasche besitzt einen gut eingeschliffenen Glasstöpsel A, durch den ein Rohr B führt. Das Rohr wurde durch ein Stück Gummischlauch mit der Luftpumpe verbunden; dann wurde die Flasche durch warmes Wasser vorsichtig erhitzt, bis die Flüssigkeit vollständig verdampft war. Die einfache Anordnung



ist aus der Figur leicht ersichtlich. Das Eintrocknen geht sehr schnell von statten und Verluste durch Spritzen oder Verunreinigungen durch Staub lassen sich vollständig vermeiden. Die Flasche wurde dann im Trockenschrank bei 130°/140° bis zu konstantem Gewicht getrocknet, wobei der Stöpsel etwas gelockert wurde, um Luftströmungen zu ermöglichen und ein Zerspringen der Flasche zu vermeiden. Es hat sich gezeigt, daß bei solchen Salzen, wie bei den betreffenden Nitraten, vortrefflich übereinstimmende Resultate zu erzielen sind. Parallel-Analysen, die nicht innerhalb 0,1 % übereinstimmten, wurden verworfen. Ob die Genauigkeit wirklich derart groß ist, läßt sich nicht so leicht sagen, weil, wie Noyes und Whitney (s. auch Richards, Ber. d. D. c. Ges. 40,2770) gezeigt haben, sich das Wasser aus vielen Salzen selbst bei Temperaturen von 150/200° C. nicht vollständig vertreiben läßt. Es kann also immerhin ca. 0,05 bis 0,1 % Wasser in den Krystallen übrig bleiben. Diese Fehlerquelle spielt aber bei den in Frage kommenden Bestimmungen gar keine Rolle. Die Flasche hat sich also für eine schnelle und genaue Bestimmung des Salzgehalts von Lösungen, welche nicht zu verdünnt sind und sich überhaupt eintrocknen lassen, gut bewährt. Waren mehrere dieser Flaschen zu gleicher Zeit im Betrieb, so wurden sie alle durch Hähne mit einem an die Luftpumpe angeschlossenen Zweigrohr in Verbindung gesetzt. Der Druck wurde an einem Quecksilbermanometer abgelesen.

Der Punkt der gemeinsamen Sättigung, an dem also $Pb(NO_3)_2$ und $NaNO_3$ resp. KNO_3 als Bodenkörper vorhanden waren, wurde durch Eintrocknen und Wägen der festen Salze und nachfolgende Titration des vorhandenen Bleis festgestellt. Daß der Sättigungspunkt wirklich erreicht war, wurde auf folgende Weise gezeigt:

1. Die Lösung wurde von beiden Seiten, d. h. vom Zustand der Untersättigung wie von dem der Übersättigung aus, hergestellt. Übersättigungserscheinungen wurden dabei nicht beobachtet.

2. Es wurde eine Lösung zweier der Salze, die in bezug auf das eine Salz gesättigt war, in bezug auf das andere nicht, etwas abgekühlt; dann fiel ein Niederschlag heraus, der aus Krystallen des Salzes bestand, mit dem die Lösung ursprünglich gesättigt worden war.

3. Es wurde aus der an KNO_3 und $Pb(NO_3)_2$ gesättigten Lösung die klare Flüssigkeit abpipettiert und weiter a) mit festem KNO_3, b) mit festem $Pb(NO_3)_2$ geschüttelt. Die Lösung zeigte keine Veränderung, wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

5,013 cc der Lösung ergab:

			cc K_2CrO_4-% $Pb(NO_3)_2$	
		Gewicht	Lösung	
Gesättigte Lösung		9,570	27,67	41,93
" "		9,578	27,71	41,95
48 Stunden geschüttelt mit	KNO_3	9,575	27,71	41,97
	$Pb(NO_3)_2$	9,570	27,76	42,06

Es läßt sich daher mit Sicherheit sagen, daß keine anderen Bodenkörper als $Pb(NO_3)_2$, KNO_3, und $Na(NO_3)$ vorhanden sein konnten und daß die Lösungen wirklich mit diesen Bodenkörpern gesättigt waren. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt und werden durch die Kurven graphisch veranschaulicht, s. Tabelle I und Kurve I.

Zunächst wurde die Löslichkeit von $NaNO_3$ in KNO_3-Lösungen und umgekehrt festgestellt. Die Versuchsmethode war dieselbe, wie im vorhergehenden Fall, d. h. bekannte Lösungen des einen Salzes wurden mit einem Überschuß des anderen geschüttelt, die Lösungen wurden

Tabelle I.

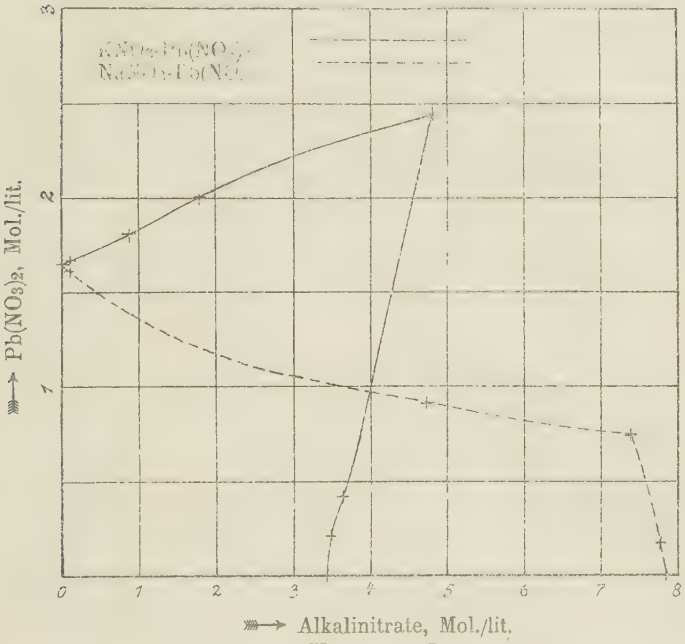
Nummer	Lösungsmittel: Enthält	Konzentration: Mol./lit.	Konzentration: Gr./100 g H_2O	Konzentration: Mol./100 g H_2O	Löslichkeit: Bodenkörper	Sp. Gew.: gef.	Sp. Gew.: ber.*)	Bestimmungen: Gr. feste Salze/100 g H_2O	Bestimmungen: Gr. $Pb(NO_3)_2$/100 g Lös.	Gr. des Bodenkörpers in 100 g H_2O	Mol. des Bodenkörpers in 100 g H_2O	Mol. des Bodenkörpers/lit.	Mol. des ersten Salzes/lit.
1	H_2O				$Pb(NO_3)_2$	1,458	1,458	59,60		59,60	0,1801	1,646	
2	KNO_3	0,1	1,017	0,01005	„	1,466	1,467		60,04	60,65	0,1833	1,662	0,09114
3	„	1,0	10,57	0,1044	„	1,553	1,554		62,78	69,41	0,2097	1,810	0,9012
4	„	2,0	22,13	0,2188	„	1,647	1,656		66,87	81,68	0,2468	1,995	1,768
5	KNO_3**)		77,41	0,7653	„	1,910	1,944	205,08		127,7	0,3858	2,415	4,791
6	$Pb(NO_3)_2$	0,247	8,308	0,02511	KNO_3		1,256	50,41		42,10	0,4162	3,48	0,209
7	„	0,4827	16,50	0,04987	„		1,322	61,57		45,07	0,4455	3,65	0,408
8	H_2O				„	1,195	1,195	40,09		40,09	0,3963	3,42	
9	„				$NaNO_3$	1,397	1,397	92,17		92,17	1,083	7,86	
10	$Pb(NO_3)_2$	0,247	8,308	0,02511	„		1,442	100,01		91,7	1,078	7,77	0,181
11	„**)		35,93	0,1086	„	1,563	1,581	127,26		91,33	1,073	7,382	0,747
12	$NaNO_3$	5,0	51,14	0,6010	$Pb(NO_3)_2$	1,483	1,492		25,70	38,85	0,1174	0,9164	4,691
13	„	1,0	8,78	0,1032	„	1,424	1,426		46,42	50,48	0,1525	1,364	0,9226
14	„	0,1	0,8535	0,01003	„	1,451	1,452		57,93	58,42	0,1766	1,609	0,0914

*) Das sp. Gw. läßt sich mit Hilfe der Formel, sp. Gw. $= 1. + 0{,}057\ [KNO_3] + 0{,}278\ [Pb(NO_3)_2]$, resp., sp. Gw. $= 1. + 0{,}0505\ [NaNO_3] + 0{,}278\ [Pb(NO_3)_2]$, berechnen.

**) Als Bodenkörper vorhanden.

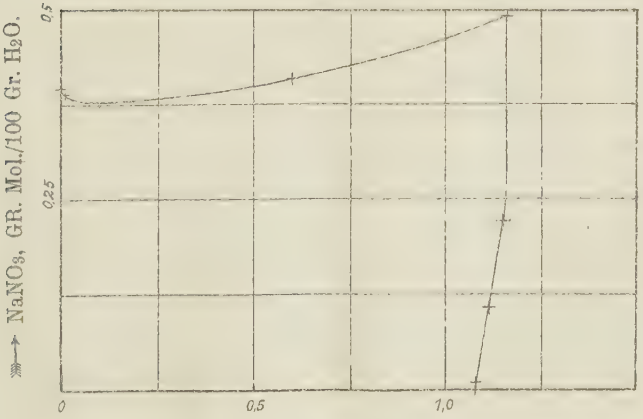
Kurven I.

Löslichkeits-Kurven von $Pb(NO_3)_2$-KNO_3 und $Pb(NO_3)_2$-$NaNO_3$.



Kurven II.

Löslichkeits-Kurven von $NaNO_3$-KNO_3.



eingedampft und der Rückstand gewogen. Durch Subtraktion des bekannten Gewichts des ersten Salzes vom Gesamtgewicht wurde die Löslichkeit des zweiten berechnet. Die Analysen wurden in den oben beschriebenen Flaschen mit vortrefflicher Übereinstimmung (0,1 %) ausgeführt. Sättigung wurde auch in diesen Fällen wie vorher von beiden Seiten aus erreicht. Übersättigungserscheinungen wurden auch hier nicht gefunden. Die mit beiden Salzen gesättigte Lösung zeigte bei weiterem Schütteln mit KNO_3, resp. $NaNO_3$ keine Veränderung.

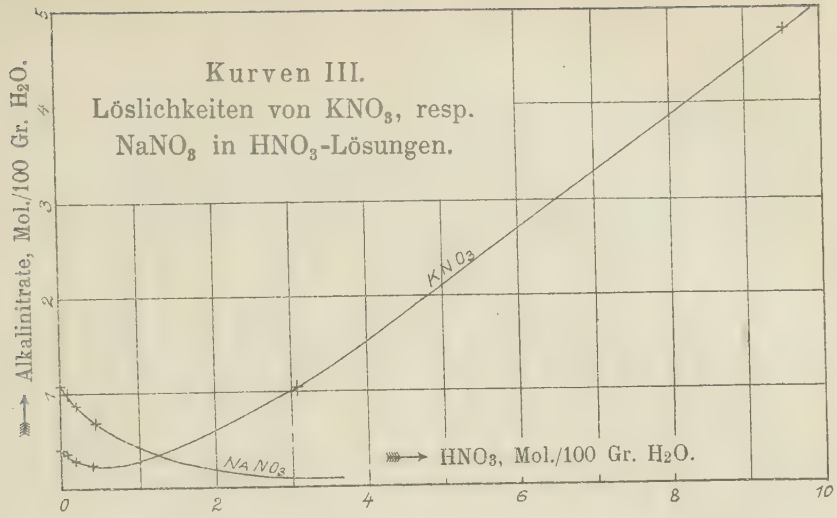
		Gewicht der Lösung	Gewicht des Rückstandes	Gr. Nitrate per g. H_2O
Gesättigte Lösung				1,482[1])
48 Stunden geschüttelt mit	KNO_3	2,4970	1,4900	1,480
	$NaNO_3$	2,4626	1,4702	1,481
	$NaNO_3$	2,4206	1,4454	1,482

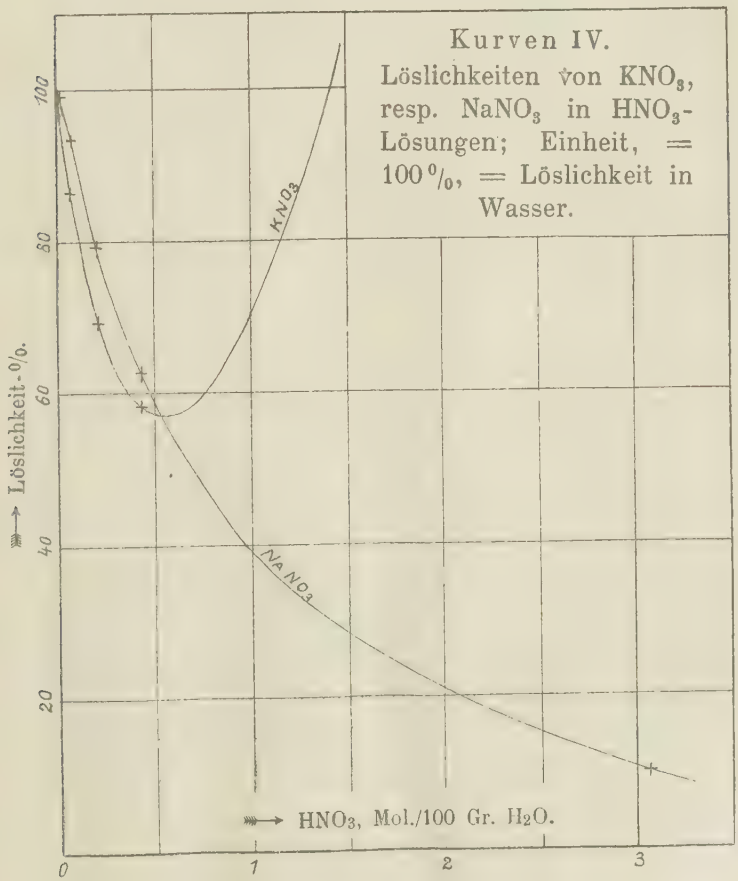
Die Verhältnisse der Alkalien in dieser Lösung wurden durch Umwandlung in die Chloride resp. Sulfate bestimmt.

Tabelle II und Kurve II stellen die Resultate dar.

Nun wurde die Löslichkeit von $NaNO_3$, resp. KNO_3 in Salpetersäure von verschiedenen Konzentrationen untersucht. Die festen Salze wurden in Salpetersäure von verschiedenen bekannten Konzentrationen geschüttelt und die aufgenommenen Salzmengen bestimmt. In den konzentrierten Lösungen geschah die Bestimmung in der maßanalytischen Feststellung des Salpetersäuregehalts einer gewogenen Menge der gesättigten Lösung. In den verdünnteren Lösungen wurden die Salze nach der oben beschriebenen Methode eingetrocknet und gewogen. Die Parallelanalysen stimmten innerhalb weniger als 0,2 % überein. Die Titerstellung der Salpetersäure geschah

[1]) Mittelwert von drei Bestimmungen.


Kurven III.
Löslichkeiten von KNO_3, resp. $NaNO_3$ in HNO_3-Lösungen.
Alkalinitrate, Mol./100 Gr. H_2O.
KNO_3
$NaNO_3$
HNO_3, Mol./100 Gr. H_2O.
0
2
4
6
8
10


Kurven IV.
Löslichkeiten von KNO_3, resp. $NaNO_3$ in HNO_3-Lösungen; Einheit, = 100 %, = Löslichkeit in Wasser.
Löslichkeit-%.
100
80
60
40
20
KNO_3
$NaNO_3$
HNO_3, Mol./100 Gr. H_2O.
0
1
2
3

vermittels einer 0,17 normalen $Ba(OH)_2$-Lösung mit Phenolphtalein als Indikator. Sättigung wurde von beiden Seiten erreicht. Nachfolgende Tabelle III und Kurven III und IV geben die Resultate.

Tabelle II

Nummer	Lösungsmittel: Enthält	Mol./lit.	Gr./100 g H_2O	Mol./100 g H_2O	Löslichkeitsbestimmungen: Bodenkörper	Gr. feste Salze/100 g H_2O	Gr. des Bodenkörpers/100 g H_2O	Mol. des Bodenkörpers/100 g H_2O
1					KNO_3	40,09	40,09	0,3963
2	$NaNO_3$	0,1	0,8535	0,01003	=	40,16	39.30	0,3883
3	=	1,0	8,78	0,1032	=	47,02	38,24	0,3778
4	=	5,0	51,14	0,6010	=	92,90	41,76	0,4127
5	$NaNO_3$*		98,8	1,16	=	148,1	49,5	0,489
6	KNO_3	2,0	22,13	0,2188	$NaNO_3$	119,52	97.39	1,145
7	KNO_3	1,0	10,57	0,1044	=	105,1	94,5	1,111
8	=	0,1	1,017	0,01005	=	93,63	92,61	1,088
9					=	92,17	92,17	1,083

Jetzt beschäftigte ich mich mit der Messung der elektrolytischen Potentiale von Pb gegen $Pb(NO_3)_2$ resp. $Pb(NO_3)_2$ unter Zusatz der beiden Alkalinitrate. Die Messungen wurden gleichfalls bei 25,3 $\pm$ 0,2°, im Thermostaten, gegen eine 1-normale Kalomelelektrode als Vergleichselektrode durchgeführt. Die Potentiale wurden mit einer Wheatstoneschen Brücke (Rudolf Franke und Co., Hannover), die mit einem kleinen Bleiakkumulator als Stromquelle, und einem Westonelement zur Kontrolle des Stromabfalles verbunden war, gemessen. Um die

*) Als Bodenkörper vorhanden.

Tabelle III.

Nummer	Salpetersäure		Löslichkeitsbestimmungen						
	Gr. HNO_3/ 100 g H_2O	Mol. HNO_3/ 100 g H_2O	Bodenkörper	Gr. des Bodenkörpers in 100 g Lösungsmittel	Gr. HNO_3 in 100 g Lösung	Gr. des Bodenkörpers per 100 g H_2O	Mol. des Bodenkörpers per 100 g H_2O	Molekulare Erniedrigung	% der Löslichkeit in Wasser
1a	192,4	3,053	$NaNO_3$		63,77	9,33	0,1096	0,973	10,1
1b	"	"	KNO_3		48,21	106,6	1,054	— 0.658	266,0
2a	27,46	0,4357	$NaNO_3$		14,83	57,76	0,679	0,404	62,7
2b	"	"	KNO_3		18,21	23,35	0,2308	0,1655	58,3
3a	12,74	0,2022	$NaNO_3$		6,853	73,22	0,8608	0,222	79,5
3b	"	"	KNO_3		9,064	27,87	0,2755	0,1208	69,5
4a	3,999	0,06345	$NaNO_3$	82.53	2,098	86,1	1,012	0,071	93,5
4b	"	"	KNO_3		2,882	34,74	0,3434	0,0529	86,6
5a	0,6239	0,009899	$NaNO_3$	90,70		91,26	1,073	0,010	99,0
5b	"	"	KNO_3	38,63		38,87	0,3842	0,0121	97,0
6a	0,0	0,0	$NaNO_3$	92,17		92,17	1,083	0,0	100,0
6b	"	"	KNO_3	40,09		40,09	0,3963	0,0	100,0
		9,52*)	"				4,76*)		

Messungen möglichst einwandsfrei zu machen, wurde mit 3 verschiedenen Bleisorten gearbeitet. Es kam zur Verwendung: 1. ein Blei, welches von Herrn Prof. Abegg aus Kattowitz OS. mitgebracht worden ist und mir von ihm freundlichster Weise zur Verfügung gestellt wurde, das ich als „Kattowitzblei" bezeichnen möchte. Dieses Blei sollte von anderen Metallen praktisch frei sein, es war besonders weich und oxydfrei. Die frisch geschnittene Oberfläche zeigt einen reinen, guten Glanz. 2. Ein Blei, das mir von Kahlbaum als chemisch reines Blei geliefert wurde. Die Stangen waren durch Oxydation weitgehend

*) Dieser Punkt ist von Groschuff (Ber. d. D. c. Ges., **37**, 1489) bestimmt worden.

angefressen, waren aber weich und biegsam und die frisch geschnittene Fläche zeigte gleichfalls einen guten Glanz. 3. Elektrolytisch verbleite Platinspitzen. Das Blei wurde aus Azetat- resp. Nitratlösungen als eine krystallinische, locker anhaftende Masse niedergeschlagen, die sich bei hinreichender Vorsicht gut waschen, aber nicht trocknen ließ. Blättchen bedeckten sich beim Trocknen an der Luft sofort mit einer Oxydschicht. Es wurden mehrere Lösungen gegen alle drei Bleiarten gemessen; mit Ausnahme der sehr verdünnten Lösungen wichen die Potentiale nie um mehr als 2 Millivolt von einander ab. Das Potential stellt sich bei dem elektrolytischen Blei fast augenblicklich, bei den beiden anderen Bleisorten in weniger als fünf Minuten ein. Die Potentiale gegen das Kattowitz- und das Kahlbaumsche Blei hielten sich während einer Dauer von 18—60 Stunden konstant. Befand sich das Blei ein paar Stunden in der Lösung, so zeigte sich stets, wie nach dem oben Gesagten zu erwarten stand, an der Oberfläche der Elektrode eine Oxydation, die im Laufe von 1—2 Tagen ganz beträchtlich wurde. Im Falle des elektrolytischen Bleies war es unmöglich, ein Konstanz des Potentials für mehr als 5—6 Stunden zu erreichen. Die elektrolytisch niedergeschlagenen Krystalle werden so schnell von der Lösung angegriffen, daß innerhalb dieser Zeit das Metall praktisch vollständig oxydiert wird. Die Vermutung liegt nahe, daß die Störung des Potentials, die schließlich immer stattfindet, durch diese Oxydation hervorgerufen wird. In sehr verdünnten Lösungen, deren Konzentration weniger als 0,05 betrug, tratenSchwankungen von 3—5 Millivolts zutage; sie sind in der folgenden Tabelle der gefundenen Potentiale verzeichnet. Nach dem bisher Gesagten läßt sich annehmen, daß der wahrscheinliche Fehler in jedem Falle nicht größer als der Betrag dieser Schwankungen ist. S. Tabelle IV.

Tabelle IV.

Nummer	Alkalizusatz		$Pb(NO_3)_2$	Potential	Schwankungen
	Salz	Konzentration	Konzentration	gegen die Norm.-Elektrode	
1			1,0	0,439	0,001
2			0,4	0,443	0,002
3			0,25	0,445	0,002
4			0,05	0,455	0,001
5			0,01	0,469	0,003
6	$NaNO_3$	1,0	0,01	0,511	0,001
7	=	0,1	0,01	0,479	0,001
8	KNO_3	1,0	0,01	0,517	0,001
9	=	=	0,05	0,492	0,002
10	=	=	0,20	0,472	0,001
11	=	=	0,40	0,464	0,001
12	=	0,4	0,20	0,460	0,001
13	=	0,4	0,40	0,454	0,0005
14	=	0,5	0,05	0,480	0,002
15	=	3,2	0,40	0,483	0,001
16	=	0,2	0,40	0,449	0,0005
17	=	0,1	0,01	0,481	0,0005

Darstellung und Untersuchung von Bleichlorat: Es wurde versucht, Bleichlorat durch Auflösen von überschüssigem Bleioxyd in Chlorsäure in der Kälte darzustellen. Es zeigte sich dabei ein ganz unerwartetes Ergebnis. Es ging nämlich viel mehr Bleioxyd in die Lösung, als der Chlorsäure entsprach. Beim Kochen dieser Lösung setzte sich ein unlösliches basisches Bleichlorat ab. Die darüber stehende klare Lösung wurde durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht. Die so erhaltenen Krystalle gingen aber selbst in kochendem Wasser nicht vollständig in Lösung; wurde die Lösung

nochmals zur Krystallisation gebracht, so wiederholte sich die Erscheinung. Für das Salz, welches beim zweiten Umkrystallisieren gewonnen wurde, ergab sich durch Analyse folgende Zusammensetzung:

% PbO	% Cl_2O_5	% Cl_2O_7
73,4	25,5	vorhanden.

Es berechnet sich für $Pb(ClO_3)_2$,

% PbO	% Cl_2O_5
59,6	40,4.

Wurde dieses Salz in Wasser gebracht, so zerfiel es in ein basisches Salz, das als Bodenkörper ungelöst blieb und in ein weniger basisches, das in Lösung ging. Daraus geht hervor, daß man, um reines Bleichlorat zu erhalten, das Salz aus einer neutralen oder schwachsauren Lösung auskrystallisieren muß. Aus diesem Grunde löste ich Bleioxyd in der berechneten Menge Chlorsäure, dampfte ein, löste abermals auf unter Hinzufügung von etwas Wasser, gab 2 % der ursprünglich angewandten Chlorsäuremenge hinzu und ließ das Bleichlorat durch Abkühlung und Hinzufügen von absolutem Alkohol sich ausscheiden. Das Chlorat wurde mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Analyse zeigte folgende Zusammensetzung:

Gew. $Pb(ClO_3)_2 \cdot H_2O$	Verlust bei 110°	Gew. $PbSO_4$	% H_2O	% PbO
0,4341	0,0203	0,3356	4,68	56,87
Für $Pb(ClO_3)_2.H_2O$ berechnet:			4,59	56,89.

Das Chlorat war in Wasser vollständig löslich und zwar lösten sich bei 25,3° 254,7 gr in 100 gr Wasser. Sp. Gw. der Lösung = 2,346.

Durch die eigentümlichen Erscheinungen, die bei der neutralen Darstellung von Bleichlorat zutage traten, angeregt, habe ich versucht, Bleioxyd in Bleichloratlösung zu lösen. Es zeigte sich, daß selbst in der Kälte, noch viel weitgehender aber in der Siedehitze Bleioxyd in

Lösung geht. Überschüssiges Bleioxyd wurde teilweise in einen weißen Bodenkörper verwandelt. War aber viel Bleioxyd vorhanden, so wurde der Bodenkörper schließlich durch dieses gelb gefärbt.

Es ist hier zu bemerken, daß bei der Darstellung von reinem $Pb(NO_3)_2$ sich ergab, daß aus Wasser umkrystallisiertes $Pb(NO_3)_2$ immer etwas basisch ist. Erst durch Krystallisation aus HNO_3 läßt sich ein vollständig reines Nitrat erhalten. Eine neutrale Bleinitratlösung ist fähig, Bleioxyd aufzulösen, wiewohl in weit geringeren Mengen als Bleichlorat. Diese interessanten Tatsachen wurden jedoch nicht weiter verfolgt.

Es wurden bekannte Lösungen von $Pb(ClO_3)_2$ hergestellt und die Potentiale von Pb gegen diese Lösungen mit und ohne Zusatz von Kalium- resp. Natrium-Chlorat ermittelt. Die Potentiale zeigten sich ebenso konstant, wie bei Bleinitrat. Die Tabellen geben die Resultate. (s. Tabelle V.)

Tabelle V.

Nummer	Alkalizusatz		$Pb(ClO_3)_2$-Konzentration	Potential gegen die Norm-Elektrode	Schwankungen
	Salz	Konzentration			
1			0,01	0,463	0,003
2			0,05	0,450	0,001
3			0,50	0,431	0,0005
4	$NaClO_3$	1,0	0,01	0,480	0,002
5	„	0,5	0,05	0,461	0,001
6	„	0,1	0,01	0,473	0,001
7	$KClO_3$	0,5	0,05	0,460	0,001
8	„	0,1	0,01	0,474	0,001
9	„	0,05	0,005	0,479	0,001

Ferner wurden für die Löslichkeit von $KClO_3$ resp. $NaClO_3$ in einer 1-normale Lösung von Bleichlorat folgende Werte erhalten:

Tabelle VI.

Löslichkeit der Alkalichlorate in 1-n-$Pb(ClO_3)_2$-Lösung; sp. Gw. = 1,164 = 19,13 g $Pb(ClO_3)_2$/100 g H_2O.

Bodenkörper	Gr. feste Salze per 100 g H_2O.	Gr. des Bodenkörpers per 100 g H_2O.	Mol. des Bodenkörpers per 100 g H_2O.	Löslichkeit in reinem H_2O	
				Gr./100 g H_2O.	Mol/100 g H_2O
$NaClO_3$	114,2	95,1	0,893	105,5*	0,991
$KClO_3$	25,07	5,94	0,0485	8,7*	0,071

Ich habe versucht, die Zusammensetzungen einer Bleichlorat und Kaliumchlorat enthaltenden Lösung festzustellen. Wegen der sehr großen Löslichkeit des Bleichlorats aber und wegen der Schwierigkeit, diese konzentrierten Lösungen gänzlich von Krystallen zu befreien, war eine genaue Bestimmung unmöglich. Es zeigte sich aber durch Eintrocknen, daß der Gesamtsalzgehalt der Lösung ($KClO_3$ + $Pb(ClO_3)_2$) 272 gr auf 100 g Wasser betrug. Da diese Lösung immer noch etwas Bodenkörper enthielt, ist diese Zahl zu hoch. Da die Summe der einzelnen Löslichkeiten 263 beträgt, so kann man mit Sicherheit behaupten, daß eine Löslichkeitserhöhung in diesem Falle, wenn überhaupt vorhanden, jedenfalls sehr klein sein muß. In einer so konzentrierten Lösung gelten sicherlich unsere Gesetze über Löslichkeitsänderungen nicht mehr, und wenn eine kleine Löslichkeitserhöhung hier stattfinden sollte, so könnten wir uns darüber gar nicht wundern.

*) Tabellen von Landolt-Börnstein.

Bleibromat: Bleibromat wurde durch Behandlung einer Lösung von $NaBrO_3$ resp. $KBrO_3$ mit überschüssigem Bleiacetat hergestellt. Es zeigte sich ein ähnliches Verhalten wie beim Bleichlorat, indem nämlich aus der neutralen Lösung ein basisches Salz ausfiel. Erst durch Auskrystallisieren einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung ließ sich ein reines Bleibromat herstellen, das mit absolutem Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Die Analyse zeigte

Gew. $Pb(BrO_3)_2 \cdot H_2O$	Gew. $PbSO_4$	Gew. $PbCl_2$	% PbO
0,5619	—	0,3248	46,38
0,5090	0,3200	—	46,26

Für $Pb(BrO_3)_2$ berechnet: . . . . . 46,33.

Der Versuch, brauchbare Potentiale von Pb gegen $Pb(BrO_3)_2$-Lösungen zu bekommen, schlug vollständig fehl. Die Potentiale waren nämlich durchaus nicht konstant, zeigten Schwankungen von 10—20 Millivolt und obwohl sie endlich nach mehreren Stunden einem ungefähr konstanten Grenzwert zustrebten, scheinen die Messungen doch nicht zuverlässig. Vielleicht lohnt es sich zu sagen, daß die Potentialwerte von Blei gegen 0,1 -n. Bleibromatlösung sich einem Grenzwert von 0,390 $\pm$ 0,005 zu nähern schienen. Es kann sein, daß irgend ein Gleichgewichtszustand in der Nähe dieses Wertes erreicht wird; daß aber dieser Wert wirklich das Potentiale von Blei gegen die vorhandenen Bleiionen darstellt, scheint mir ganz unwahrscheinlich.

Bleijodat: wurde durch Behandlung einer durch Essigsäure angesäuerten Bleiacetatlösung mit Kalium- resp. Natriumjodat dargestellt. Die Analyse ergab:

Gew. $Pb(JO_3)_2$	Gew. $PbCl_2$	% PbO	% PbO ber.
0,2062	0,1031	40,12	40,03.

Da Bleijodat ein sehr schwer lösliches Salz ist (nach Angaben von Kohlrausch und Böttger (Z. f. phys. Chem. 46, 602) gleich ca. $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ g-mol/pro lit.), wurden die Potentiale von Blei gegen Bleijodat nur in gesättigter Lösung, in der das Salz reichlich als Bodenkörper vorhanden war, gemessen. Da das Galvanometer, das zur Verfügung stand, wegen des großen Widerstandes der Lösung nicht empfindlich genug war, um das Potential von Pb gegen die gesättigte Lösung des reinen Salzes anzuzeigen, habe ich versucht, das Potential unter Zwischenschaltung eines indifferenten Salzes festzustellen. Als solches wurde Natriumchlorat gewählt. Es zeigte sich aber, wie aus den unten stehenden Werten hervorgeht, daß Natriumchlorat keineswegs ein indifferentes Salz ist und daß das Potential von Blei gegen Bleijodat stark von der Natriumchloratkonzentration abhängt. Es läßt sich daher vermuten, daß irgend eine Zusammenlagerung oder eine doppelte Umsetzung in der Lösung stattgefunden hat. Um einen qualitativen Nachweis dafür zu erhalten, habe ich die Löslichkeit von Bleijodat in Natriumchloratlösungen untersucht und es hat sich auch in der Tat gezeigt, daß bei 100° eine $NaClO_3$-Lösung viel mehr $Pb(JO_3)_2$ aufzulösen vermag als reines Wasser.

Tabelle VII.

Pb-Potentiale gegen mit $Pb(JO_3)_2$ gesättigte $NaClO_3$-Lösungen.

$NaClO_3$-Konzentration.	Potential gegen 1-n-Kal. elec.
0,01	0,572 ± 0,005.
0,1	0,577 ± 0,005.
1,0	0,590 ± 0,005.

Die Potentiale von Blei gegen eine 0,1-normale Kalium- resp. Natriumjodatlösung, die an Bleijodat gesättigt ist, wurden zu folgenden Werten ermittelt:

Tabelle VIII.

Pb-Potentiale gegen mit $Pb(JO_3)_2$ gesättigte Lösungen von KJO_3, resp. $NaJO_3$.

0,1-n.-KJO_3 = 0,570 ± 0,005 V. (1-n.-Kal.-elec.).

0,1-n.-$NaJO_3$ = 0,572 ± 0,003 V. „

Wie schon aus der Tabelle hervorgeht, sind die Schwankungen der Potentiale gegen Bleijodat ziemlich groß. Die Lösungen zeigten ein verschiedenes Verhalten je nach der Art ihrer Vorbereitung, d. h. wurden die Lösungen bei Zimmertemperatur gemischt und auf 25° gebracht, so zeigten sie andere und zwar niedrigere Potentiale, als wenn sie bei 40° hergestellt und dann nach Abkühlung auf 25° gemessen wurden. Wie oben gesagt, waren die Schwankungen der einzelnen Messungen ziemlich groß. Wenn man aber den Mittelwert vieler Messungen nimmt, so zeigt sich, daß die verschieden vorbereiteten Lösungen doch verschiedene Mittelwerte haben, obwohl der Unterschied dazwischen nicht viel mehr beträgt als die Schwankungen selbst.*) Die Mittelwerte kamen nie zusammen, auch nicht nach mehrtägigem Stehen. Ein weiterer Beweis dafür, daß die Potentiale wirklich verschieden waren, ist die Tatsache, daß durch Vertauschen der Elektroden keine Änderungen der Werte eintraten, d. h. daß die Verschiedenheit durch die Natur der Lösung und nicht durch die Elektroden bedingt war. Wenn die Lösungen bei beträchtlich höherer Temperatur hergestellt

*) Eine gemessene Größe sollte sich eigentlich durch einen Punkt darstellen lassen; in Wirklichkeit aber erhält man, der Beobachtungsfehler wegen, ein Gebiet, das man durch eine Linie veranschaulichen kann. Diese Linie darf man als den Durchmesser eines Kreises auffassen. Im vorliegenden Falle handelt es sich um zwei derartige, und zwar ziemlich große Kreise, die sich aber nicht decken, sondern nur schneiden, etwa in folgender Weise, .

wurden, als bei 40°, so waren keine konstanten Potentiale zu bekommen. Die Verschiedenheiten der Potentiale sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle IX.

Pb-Potentiale gegen 1-n-$NaClO_3$-Lösungen, mit $Pb(JO_3)_2$ gesättigt.

Mischungstemperatur.	Potential.
15° C.	0,588 ± 0,003 V.
40° C.	0,592 ± 0,005 V.

Theoretischer Teil.

Ich werde mich zuerst der Betrachtung und Berechnung der Potentialmessungen im Falle von Bleinitrat, mit und ohne Alkalizusatz, zuwenden. Da ich dazu verschiedene aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleitete Gleichungen brauche, werde ich diese zuerst auseinandersetzen.

Unter der Annahme einer 2-stufigen Dissoziation des Bleinitrats verlangt das Massenwirkungsgesetz,

$$\frac{[Pb^{\cdot\cdot}]\,[NO'_3]}{[PbNO^{\cdot}_3]} = K_1,$$

$$\frac{[PbNO^{\cdot}_3]\,[NO'_3]}{[Pb(NO_3)_2]} = K_2.$$

Ich werde stets

$$[Pb^{\cdot\cdot}] = x;\ [NO'_3] = \alpha;$$
$$[PbNO^{\cdot}_3] = \beta;\ [Pb(NO_3)_2] = \gamma$$

setzen und erhalte so

$$\frac{x\alpha}{\beta} = K_1 \quad (1); \qquad \frac{\alpha\beta}{\gamma} = K_2. \quad (2)$$

Die Konzentrationen sind ohne Ausnahme als Grammol pro Liter einzusetzen.

Enthält die Lösung nur $Pb(NO_3)_2$, so ist die Gesamt-Bleikonzentration, η,

$$\eta = x + \beta + \gamma. \qquad (3)$$

Nehmen wir ferner an, daß keine anderen Ionen entstehen, so muß, da die Lösung elektrisch neutral ist,

$$2x + \beta = \alpha \qquad (4)$$

sein. Durch Eliminierung von β liefen (1) und (4)

$$\alpha = \frac{2K_1 x}{K_1 - x}$$

Durch Eliminierung von α, β und γ aus (1), (2), (3) und (4) bekommt man

$$x^3(K_2 - 4K_1) + x^2(K_2\eta) - x(K_1 + 2\eta)K_1K_2 + K_2K_1^2\eta = 0, \qquad (6)$$

oder etwas umgeformt,

$$K_1{}^2(\eta - x) - K_1\left(\eta + \frac{2x^2}{K_2}\right)2x + x^2(\eta + x) = 0 \quad (6a)$$

Setzt man Alkalinitrat zu, so fällt, unter der Annahme, daß keine Komplexbildung stattgefunden hat, Gleichung (4) weg. (1), (2) und (3) geben durch Eliminierung von β und γ,

$$x = \frac{K_1K_2\eta}{\alpha^2 + K_1K_2 + K_2\alpha}, \qquad (7)$$

eine Gleichung, die nicht nur für Nitratzusätze, sondern auch für die reine Lösung gelten sollte.

Wäre $Pb(NO_3)_2$ sehr weitgehend in seine Ionen zerfallen, so müßten sich nach der Nernstschen Gleichung

$$e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{x_1}{x_2},$$

die Potentiale von $Pb(NO_3)_2$-Konzentrationsketten logarithmisch mit der Gesamtkonzentration, η, ändern, wenn man annimmt, daß gesättigte NH_4NO_3-Lösung als Zwischenflüssigkeit das Flüssigkeitspotential vernichtet. Daß diese logarithmische Änderung keineswegs stattfindet, zeigt folgende Tabelle:

η	e gef.	e ber.
0,01	0	0
0,05	14	21
0,25	24	41
0,40	26	47
1,0	30	59

Es läßt sich denn mit Sicherheit sagen, das x mindestens in den konzentrierteren Lösungen verhältnismäßig klein sein muß.

Gleichung (6) würde sich wesentlich vereinfachen durch die Annahme, daß x^3 und x^2 klein genug sind, um gegen x vernachlässigt werden zu können. Sie würde sich nämlich folgendermaßen gestalten:

$$x = \frac{K_1 \eta}{K_1 + 2\eta}. \qquad (8)$$

Haben wir zwei Lösungen, so ist

$$x_1 = \frac{K_1 \eta_1}{K_1 + 2\eta_1},$$

$$x_2 = \frac{K_1 \eta_2}{K_1 + 2\eta_2}.$$

Das gemessene Potential, e, ist aber

$$e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{x_2}{x_1},$$

oder

$$\frac{x_2}{x_1} = \varepsilon^{\frac{nFe}{RT}} = m_2.$$

Also finden wir,

$$K_1 = \frac{2\eta_1 \eta_2 (m_2 - 1)}{\eta_2 - m_2 \eta_1}.$$

Die rechte Seite besitzt nur meßbare resp. berechenbare Größen. Auf die Messungen von $Pb(NO_3)_2$ angewandt, gibt sie folgende Resultate:

η	m	K_1
0,01	1,0	—
0,05	2,98	0,098

η	m	K_1
0,25	6,51	0,149
0,40	7,61	0,163
1,0	10,4	0,210

Der deutliche, aber doch nicht besonders starke Gang, den K_1 zeigt, macht es wahrscheinlich, daß die Vernachlässigung von x^3 und x^2, und nicht das vollständige Versagen des Massenwirkungsgesetzes der Grund der Abweichungen ist. Wir könnten zunächst $K_1 = 0{,}15$ als eine erste Annäherung betrachten.

Jetzt müssen wir K_2, wenigstens der Größenordnung nach, festsetzen. Vernachlässigen wir in Gleichung (4) x gegen η, so wird Gleichung (7)

$$x = \frac{K_1 K_2 \eta}{\alpha^2 + K_2 \alpha}.$$

Haben wir zwei Lösungen von gleicher Bleikonzentration, in denen durch Potentialmessungen

$$x_2 = m_2 x_1$$

festgestellt worden ist, so ist

$$K_2 = \frac{m_2 \alpha^2_2 - \alpha^2_1}{\alpha_1 - m_2 \alpha_2}.$$

Nun haben die Lösungen von $Pb(NO_3)_2$ mit $NaNO_3$-Zusatz niemals die kleinste Andeutung von Komplexbildung gezeigt, und deswegen nehmen wir an, daß keine vorhanden ist. In den Lösungen mit überschüssigem $NaNO_3$-Zusatz kann man α der durch Bestimmung der Leitfähigkeit für die reine Alkalisalzlösung gefundenen Konzentration gleichsetzen. Ist der Überschuß gering, so kann man doch die kleine Erhöhung der NO'_3-Konzentration annäherungsweise schätzen. Diese Gleichung wurde auf folgende zwei Messungen angewandt:

$Pb(NO_3)_2$-Konz.	$NaNO_3$-Konz.	e	α
0,01	1,0	0,511	0,625
0,01	0,1	0,479	0,089

Daraus berechnet sich,

$$m_2 = 12{,}1;\ K_2 = 0{,}65.$$

Obwohl diese beiden Werte nur als erste Annäherungen gelten dürfen, so können wir doch daraus sehen, daß in Gleichung (6a) der Ausdruck $\frac{2x^2}{K_2}$ gegen η zu vernachlässigen ist, bezw. eine sehr kleine Rolle spielt. Wir haben also eine Gleichung zwischen K_1, x und η, in der natürlich η bekannt ist. Nehmen wir x bei einer beliebigen Konzentration, sagen wir $\eta = 0{,}01$, als bekannt an, so liefert uns die Nernstsche Gleichung,

$$e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{x_1}{x_2},$$

wenn wir die gemessenen Potentiale einsetzen, x für alle anderen Konzentrationen. So wird es uns möglich, mit Hilfe von Gleichung (6a), K_1 auszurechnen. Auf diese Weise probierte ich so lange, bis sich für x ein Wert ergab, bei dem K_1 für die beiden Konzentrationen $\eta = 1{,}0$ und $\eta = 0{,}01$, gleich groß wurde. Dies tritt ein, wenn $x_{0{,}01} = 0{,}0087$ ist.

K_1 für $x_{0{,}01} = 0{,}0087$

η	K_1
0,01	0,128
0,05	0,088
0,25	0,103
0,40	0,108
1,0	0,126.

Der Mittelwert, $K_1 = 0{,}11$, würde als der wahrscheinlichste Wert für K_1 angenommen.

Mit Hilfe der Gleichungen (5), (4) und (3) können wir jetzt α, β und γ, und daraus K_2 in den reinen Lösungen, und mit Hilfe von Gleichung (7) K_2 auch bei Nitratzusatz direkt ausrechnen. Es wurden folgende Werte erhalten:

η	$NaNO_3$-Zusatz	K_2
0,01	0,1	0,15
0,01	1,0	0,15
0,05		0,11
0,25		0,33
0,40		0,46
1,0		4,0

K_2 ist sicherlich keineswegs „konstant", sondern steigt mit der Konzentration η stark an. Zeichnet man K_2 gegen η auf Millimeter-Papier, so sieht man, daß sich die Punkte mit Ausnahme des letzten sehr gut durch eine gerade Linie ausdrücken lassen und zwar entspricht diese Linie der Gleichung

$$K_2 = 0{,}14 + 0{,}77\ \eta.$$

Ersetzt man in Gleichung (6) K_2 durch diesen Ausdruck, so bekommt man

$$0{,}77\ \eta^2 + 0{,}14\ \eta = \frac{(0{,}14 + 0{,}77\eta)\ (0{,}0121x - x^3) + 0{,}44x^3}{(0{,}11 - x)^2} \qquad (9)$$

Diese Gleichung stellt die Beziehung zwischen x und η dar. Ich habe sie dadurch aufgelöst, daß ich Werte für x einsetzte, η ausrechnete und die Resultate graphisch interpolierte.

Für $\eta = 0{,}01$ gibt diese Gleichung $x = 0{,}0083$ an; die Dissoziation beträgt also bei dieser Verdünnung 83 %. Unter der Annahme, daß diese Zahl die wirklich vorhandene $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentration darstellt, ergibt sich, da diese Lösung gegen die Normal-Kalomelelektrode ein Potential von 0,469 Volt zeigt, aus der Nernstschen Formel

$$e = e_0 - \frac{RT}{nF} \ln x,$$

$e_0 = 0{,}408$ Volt gegen die 1-normal. Kal. Elektrode als das Normal-Potential des Bleis. Umgekehrt können wir mit Hilfe dieses Normal-Potentials die $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration in irgend einer Lösung, deren Potential gegen die Normalelektrode bekannt ist, sofort ausrechnen.

In der folgenden Tabelle wurden die x-Werte der Kolonne I direkt aus dem Potential mit Hilfe der Formel

$$e = 0{,}408 - 0{,}0295 \log x, \qquad (10)$$

berechnet; Kolonne II gibt die Wurzel der Gleichung (9) an. $\triangle$M. V. stellt die dem Konzentrationsunterschied entsprechende Potentialdifferenz dar, s. Tabelle X.

Tabelle X.

			x = [Pb··]		
η	$NaNO_3$-Zusatz	e	I	II	$\triangle$MV.
1,0		0,439	0,089	0,083	1
0,4		0,443	0,065	0,065	0
0,25		0,445	0,056	0,056	0
0,05		0,455	0,0255	0,0258	0
0,01	1,0	0,511	0,000324	0,00033	0
0,01	0,1	0,479	0,0039	0,0042	1
0,01		0,469	0,0083*)	0,0083*)	—

Es läßt sich also aus den eben angegebenen Resultaten mit Sicherheit schließen, daß das Massenwirkungsgesetz in seiner einfachen Form nicht gilt. Gleichung (9) darf man aber keineswegs als eine der Wirklichkeit entsprechende Formel betrachten. Jedoch sind wir, infolge der ausgezeichneten Übereinstimmung der beiden angegebenen Berechnungsweisen für x, berechtigt zu sagen, 1. daß x eine der wirklichen Pb··-Ionenkonzentration proportionale Größe ist, und 2. daß wir mit Hilfe der Gleichungen (9) und (10) resp. (10) und (7) imstande sind, aus dem Potential einer Bleinitratlösung ihre Konzentration auszurechnen.

Wird zu einer Bleinitratlösung Kaliumnitrat zugesetzt, so geht schon aus der oberflächlichen Betrachtung der Gefrierpunkte, der Potentiale und der Löslichkeitsbeeinflussungen mit Sicherheit hervor, daß Komplexbildung

*) Gleich angenommen.

stattgefunden hat. Wir können die Gesamt-$Pb(NO_3)_2$-Konzentration als aus 2 Teilen zusammengesetzt,

$$\eta = \eta_n + \eta_k$$

betrachten, wobei

$$\eta_n = [Pb^{\cdot\cdot}] + [PbNO_3^{\cdot}] + [Pb(NO_3)_2]$$
$$= \quad x \quad + \quad \beta \quad + \quad \gamma$$

ist, während η_k das in das Komplexsalz eingetretene Blei darstellt. Unter der Voraussetzung, daß für η_n die eben entwickelten Gleichungen gelten, können wir aus dem gemessenen Potential einer Bleinitratlösung mit Kaliumnitratzusatz η_n ausrechnen. Dementsprechend müßte

$$\eta_k = \eta - \eta_n$$

sein.

Was die Zusammensetzung dieser Komplexverbindung betrifft, können wir schon sagen, daß sie die Formel

$$pPb^{\cdot\cdot}.qK^{\cdot}.rNO'_3,$$

besitzen muß, wobei weder p, noch q, noch r Null sein dürfen, wie schon S. 8 betont worden ist. Gilt das Massenwirkungsgesetz, so muß

$$\frac{[Pb^{\cdot\cdot}]^p [K^{\cdot}]^q [NO_3]^r}{[pPb.qK.rNO_3]^{*})} = K_3,$$

resp., wenn $[K^{\cdot}] = \Theta$ gesetzt wird,

$$\frac{x^p \Theta^q \alpha^r}{\eta_k/_p} = K_3,$$

einer Konstante sein. Haben wir mehrere Lösungen mit einem konstanten Überschuß von KNO_3, so dürfen wir α und Θ als praktisch konstant betrachten. Also wird

$$\frac{x^p}{\eta_k} = \text{konst.}$$

sein müssen. s. Tabelle XI.

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß p nur den Wert eins haben kann. $\frac{x}{\eta_k}$ ist zwar nicht gut konstant; man

*) Mit 2 p + q — r positiven Ladungen.

darf aber nicht vergessen, daß die dazu gehörigen Konzentrationen ausschließlich aus Potentialmessungen ausgerechnet wurden, und daß diese Potentialunterschiede sehr klein sind. Deswegen wäre eine bessere Konstanz kaum zu erwarten. Folglich dürfen wir $p = 1$ setzen, und wir schreiben

$$\frac{x\alpha^r\,\Theta^q}{\eta_{ik}} = K_3.$$

Tabelle XI.

η	e	x	η_{in}	η_{ik}	α	$\frac{x}{\eta_{ik}}$	$\frac{x^2}{\eta_{ik}}\,10^6$
0,01	0,517	0,000202	0,00632	0,00368	0,636	0,055	11
0,05	0,492	0,00142	0,0395	0,0105	0,646	0,135	190
0,20	0,472	0,00676	0,148	0,052	0,69	0,130	870
0,40	0,464	0,0126	0,227	0,173	0,72	0,073	920

Ist KNO_3 in großem Überschuß vorhanden, so werden Θ und α praktisch konstant und den in der reinen KNO_3-Lösung gefundenen Werten gleich sein. Besonders wird das Produkt, $\Theta^q\alpha^r$, konstant bleiben, wenn q ungefähr gleich r ist, da eine durch Bleinitratzusatz verursachte Vermehrung von α eine ungefähr gleiche Verminderung von Θ hervorrufen wird. Wir setzen also

$$\Theta^q\alpha^r = \alpha_0{}^{q+r},$$

indem α_0 auf der rechten Seite den Wert haben muß, den es in der reinen Lösung des Alkalisalzes besitzt. Es sollte jetzt

$$\frac{x\alpha_o{}^{q+r}}{\eta_{ik}} = K_3,$$

einer Konstante sein. In der folgenden Tabelle wurde

$$\alpha = 2\,x + \beta + \alpha_o$$

gesetzt, worin x und β als erste Annäherungen ausgerechnet wurden. KNO_3-Konzentration = C.

Tabelle XII.

η	C	α_0	α	e	x	η_k	$\frac{x\alpha^2_0}{\eta_k}$	$\frac{x\alpha^3_0}{\eta_k}$
0,01	1,0	0,636	0,636	0,517	0,000202	0,00368	0,022	0,014
0,05	1,0	0,636	0,646	0,492	0,00142	0,0105	0,055	0,035
0,20	1,0	0,636	0,69	0,472	0,00676	0,052	0,053	0,033
0,40	1,0	0,636	0,72	0,464	0,0126	0,173	0,029	0,019
0,01	0,1	0,0828	0,09	0,481	0,00335	0,00227	0,010	0,00084
0,05	0,5	0,353	0,37	0,480	0,00361	0,0095	0,047	0,017
0,40	3,2	1,51	1,56	0,483	0,00286	0,226	0,029	0,044

Es kann also nur $q = r = 1$ sein. Der Ausdruck, $\frac{x\alpha^2_0}{\eta_k}$, ist auch hier nicht gut konstant. Ich muß aber nochmals betonen, daß diese Größe ausschließlich aus Potentialmessungen ausgerechnet wurde, daß η_k eine Differenz darstellt, und daß deshalb eine bessere Konstanz kaum zu erwarten wäre. Der Mittelwert für K_3 beträgt 0,035, oder unter Auslassung der vierten Messung, welche als einzige eine größere Abweichung vom Mittelwert zeigt, 0,039. Ich habe 0,036 als besten Wert angenommen.

Unsere Grundgleichungen für den Fall eines KNO_3-Zusatzes gestalten sich also folgendermaßen.

$$\frac{x\alpha}{\beta} = K_1 = 0{,}11; \quad (1) \qquad \frac{\alpha\beta}{\gamma} = K_2 = 0{,}14 + 0{,}77\eta; \quad (2)$$

$$\frac{x\alpha\Theta}{\eta_k} = K_3 = 0{,}036; \quad (11) \qquad \eta_k + x + \beta + \gamma = \eta; \quad (12)$$

$$\frac{\alpha\Theta}{A} = K_4 = \text{Dissoziationskonstante von } KNO_3; \quad (13)$$

$$A + \Theta + \eta_k = C = KNO_3\text{-Konzentration}; \quad (14)$$

$$2x + \beta + \Theta + 2\eta_k = \alpha \quad (15).$$

Ich nehme an, daß innerhalb der engen Grenzen der Dissoziationsbeeinflussungen des KNO_3 durch $Pb(NO_3)_2$-Zusatz das Alkalisalz dem Massenwirkungsgesetz folgt. Doch

ist dies aller Wahrscheinlichkeit nach nicht streng zutreffend, würde aber als erste Annäherung passen, und da wir bis jetzt über die gegenseitigen Dissoziationsbeeinflussungen starker Elektrolyte immer noch im Dunkel sind, so ist dies bis auf weiteres die einfachste, wenn nicht überhaupt die einzig mögliche Annahme. Gleichung (7) wird also für unseren jetzigen Fall,

$$x = \frac{\eta}{\frac{\alpha\Theta}{K_3} + \frac{\alpha^2}{K_1 K_2} + \frac{\alpha}{K_1} + 1}. \qquad (7a)$$

Für Θ finden wir

$$\Theta = \frac{C}{1 + \frac{\alpha}{K_4} + \frac{x\alpha}{K_3}}, \qquad (16)$$

während die Gleichung,

$$\alpha^2 (K_3 + K_4 x)(K_1 - x) + \alpha[K_1 K_3 (K_4 - 2x) - 2K_1 K_4 x(x + C) - K_3 K_4 x] - K_1 K_3 x(2x + C) = 0, \qquad (17)$$

den Wert für α angibt. Wir sind also theoretisch imstande für irgend eine beliebige KNO_3- und $Pb(NO_3)_2$-Konzentration x auszurechnen. Ist KNO_3 im Überschuß vorhanden, also α und Θ praktisch dadurch festgesetzt und aus den Leitfähigkeiten zu entnehmen, so genügt Gleichung (7a).

Tabelle XIII.

η	C	e	x ber.	x gef.	ΔMV
0,01	1,0	0,517	0,000235	0,000202	+ 2
0.05	"	0,492	0,00128	0,00142	— 1
0,20	"	0,472	0,00604	0,00676	— 1
0,40	"	0,464	0,0137	0,0126	+ 1
0,01	0,1	0,481	0,00397	0,00335	+ 2
0,05	0,5	0,480	0,00338	0,00361	— 1
0,40	3,2	0,483	0,00317	0,00286	+ 1
0,20	0,4	0,460	0,0184	0,0173	+ 1

Ist das aber nicht der Fall, so müssen wir auch die Gleichungen (16) und (17) in Betracht ziehen. Da aber die Eliminierung von α und Θ sehr schwierig sein würde, so habe ich für diese Fälle x den Potentialmessungen entnommen und eingesetzt und auf diese Weise η ausgerechnet.

Tabelle XIV.

C	e	x	η ber.	η gef.
0,40	0,460	0,0173	0,224	0,200
0,40	0,454	0,0276	0,408	0,400
0,20	0,449	0,0407	0,371	0,400

Diese Tabellen zeigen, daß die aufgestellten Gleichungen die Potentiale innerhalb der Fehlergrenzen wiedergeben, ihre theoretische Betrachtung aber werden wir erst etwas später unternehmen, und wir wenden uns zuerst zu den Löslichkeitsbeeinflussungen.

Wird zu einer gesättigten Lösung von Bleinitrat resp. Kaliumnitrat das andere Salz in kleinen Mengen zugesetzt, so wird, da unter diesen Bedingungen die Komplexbildung ziemlich weitgehend ist, die durch Zufügung eines gemeinsamen Ions verursachte Löslichkeitserniedrigung nur gering sein. Deswegen dürfen wir die gefundene Löslichkeitserhöhung als Maß für die Komplexbildung ansehen. Handelt es sich um die Löslichkeit von Bleinitrat in verdünnten Lösungen von Kaliumnitrat, so können wir, vorausgesetzt, daß das Massenwirkungsgesetz gilt, Gleichung (7a) in der allgemeineren Form

$$x = \frac{\eta}{p\,\frac{\alpha^r\,\Theta^q\,x^{p-1}}{K_3} + \frac{\alpha^2}{K_1 K_2} + \frac{\alpha}{K_1} + 1}, \qquad (7b)$$

schreiben, während (16) die Form

$$\Theta = \frac{C}{1 + \frac{\alpha}{K_4} + q\,\frac{x^p\,\Theta^{q-1}\,\alpha^r}{K_3}}, \qquad (16a)$$

annimmt. Es ist aber klar, daß, unter den aufgestellten Bedingungen, α, und dementsprechend auch x praktisch konstant bleibt. Wir bekommen also:

$$\eta = \eta_0 + X\Theta^q, \quad (7c)$$

wobei

$$X = p\,\frac{\alpha^r\, x^p}{K_3} = \text{konst.}$$

ist, während η_0 die Löslichkeit des Bleinitrats in reinem Wasser darstellt. Es ist auch

$$\Theta = \frac{C}{Y + Z\Theta^{q-1}}, \quad (16b)$$

wobei

$$Y = 1 + \frac{\alpha}{K_4},$$

und

$$Z = q\,\frac{x^p\,\alpha^r}{K_3},$$

konstant sind.

$$\eta = \eta_0 + \frac{X}{Z}(C - Y\Theta). \quad (7d)$$

Gleichung (16b) läßt sich nur dann für Θ lösen, wenn q bekannt ist; deswegen können wir aus derselben und Gleichung (7d), für den allgemeinen Fall, Θ nicht eliminieren. Es läßt sich aber sagen, daß im allgemeinen η eine ziemlich komplizierte Funktion von C sein wird; für den Fall $q = 1$ aber wird

$$\Theta = \frac{C}{Y + Z},$$

und

$$\eta = \eta_0 + \frac{X}{Y + Z}\,C, \quad (7a)$$

d. h. die Löslichkeit des Bleinitrats läßt sich, wenn man die $Pb(NO_3)_2$-KNO_3-Kurve konstruiert, für diesen speziellen Fall (aber für keinen anderen Wert von q, außer q gleich 1) durch eine Gerade veranschaulichen. Daß dies

in der Tat stimmt, zeigt die Tabelle I auf S. 16. Diese Tatsache dürfen wir als einen Beweis dafür, daß die Komplexverbindung wirklich ein K-Atom im Molekül enthält, ansehen.

Die Resultate unserer Potentialmessungen setzen uns aber in den Stand, die Größen X, Y und Z auszurechnen, und wir bekommen als Mittelwert dafür

$$\frac{X}{Y + Z} = 0{,}42$$

die direkte Messung gab 0,18. Unsere eben durchgeführte Rechnung hat aber die durch Zusatz von NO'_3-Ionen hervorgerufene Löslichkeitserniedrigung nicht berücksichtigt. Den für diese in $NaNO_3$-Lösungen gefundenen Wert können wir als die normale Erniedrigung betrachten. Sie wurde zu 0,30 gemessen. Die wirkliche Erhöhung beträgt also $0{,}18 + 0{,}30 = 0{,}48$, einen Wert der innerhalb der möglichen Fehlergrenzen mit den berechneten übereinstimmt. Wir wissen auch, daß diese Summe der Erniedrigung im Natriumnitrat und der Erhöhung im Kaliumnitrat etwas zu groß sein muß, da die durch KNO_3 verursachte Erniedrigung kleiner als die Erniedrigung durch $NaNO_3$ ist weil ein Teil der NO'_3-Ionen im ersten Falle zu Komplexbildung gebraucht wird; also dürfen wir die Übereinstimmung als eine ausgezeichnete bezeichnen.

Enthält die mit Kaliumnitrat gesättigte Lösung kleine Zusätze von Bleinitrat, so wird auf gleiche Weise wie vorher Gleichung (16)

$$C = C_0 + \frac{\Theta \alpha^r x^p}{K_3},$$

oder, da hier α und Θ als Konstanten zu betrachten sind,

$$C = C_0 + U x^p, \quad (16c)$$

wobei

$$U = \frac{\Theta \alpha^r}{K_3} \text{ ist.}$$

Gleichung (7b) wird aber

$$x = \frac{\eta}{pUx^{p-1} + V}, \quad (7f)$$

resp.,

$$\eta = pUx^p + Vx,$$

wobei

$$V = \frac{\alpha^2}{K_1 K_2} + \frac{\alpha}{K_1} + 1$$

ist, d. h.,

$$x^p = \frac{\eta - Vx}{pU},$$

oder

$$C = C_0 + \frac{1}{p}\left(\eta - Vx\right) \quad (16d)$$

Wie im vorigen Falle, wird für $p = 1$,

$$C = C_0 + \frac{U}{U+V}\eta,$$

d. h., die Löslichkeit wächst in gerader Linie mit η. Für jeden anderen Wert von p aber wird sie eine kompliziertere Funktion von η.

Unsere Potentialmessungen haben uns aber gezeigt daß K_2 sehr schnell mit wachsender η steigt; infolgedessen ist V in der Tat nicht konstant, sondern verkleinert sich mit zunehmendem η, d. h. der Ausdruck $\frac{U}{U+V}$, wächst. Es steht also zu erwarten, daß, falls $p = 1$ ist, die Löslichkeitserhöhung von Kaliumnitrat durch Zusatz von Bleinitrat, beinahe als eine gerade Linie, aber doch etwas schneller als eine solche ansteigt. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wie aus Tabelle I S. 16 ersichtlich ist, ein Beweis dafür, daß $p = 1$ ist. $\frac{U}{U+V}$ aus Potentialdaten für Bleinitratkonzentration $= 0{,}2$ ausgerechnet, ist gleich 0,45. Gefunden wurde 0,29, eine Zahl, die aber die vorhandene Erniedrigung nicht berücksichtigt. Diese Ernie-

drigung ist im Falle von Natriumnitrat = 0,50; die Löslichkeit des Kaliumnitrats ist aber nur 0,435 mal so groß, und wäre die Kaliumnitraterniedrigung der Löslichkeit proportional, so wäre sie gleich 0,22. Dementsprechend ist die Gesamterhöhung = 0,29 + 0,22 = 0,51. Wie vorher, ist auch diese Zahl zu groß, da der Zuwachs von NO'_3-Ionen im Falle von KNO_3-Zusatz kleiner sein muß als bei $NaNO_3$. Also wiederum ist der Unterschied innerhalb der Fehlergrenzen und hat das theoretisch zu erwartende Vorzeichen.

Es läßt sich mittels einer von mir ausgearbeiteten Methode, die soeben in der Zeitschrift für Physikalische Chemie veröffentlicht worden ist*), aus den Potentialmessungen noch ein Schluß ziehen, wie weit die Dissoziation fortgeschritten ist, wie folgt:

Nehmen wir an, daß eine Lösung von Bleinitrat bei der Verdünnung immer kontinuierlich und fortschreitend weiter dissoziiert, so läßt sich die Pb''-Ionenkonzentration, x, als irgend eine rein empirische Funktion der Bleinitratkonzentration, η, darstellen; also

$$x = F(\eta).$$

Hierbei machen wir keine genaueren Annahmen über die Art des Zerfalls, die übrigen Ionengattungen, die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes, usw. Nehmen wir jetzt an, daß bei unendlicher Verdünnung die Dissoziation vollständig wird, so ist in dieser unendlich verdünnten Lösung die gesamt vorhandene Bleinitratmenge in Form von Pb''-Ionen vorhanden. Also

$$\text{Lim. } \eta_i = 0,\ x = \eta_i,$$

d. h., für $\eta = 0$, muß $F(\eta)$ gleich η werden.

*) Z. phys. Ch., LXIII, 177.

Wir können auch weiter sagen, daß wenn wir dieser unendlich verdünnten Lösung eine Kleinigkeit Bleinitrat, $d\eta$, zusetzen, sich auch dieses vollständig in $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen dissoziieren wird; es ist also, für $\eta = o$, $dx = d\eta$, oder $\frac{dx}{d\eta} = 1$, d. h., $\frac{d}{d\eta} F(\eta)$ muß für $\eta = o$ den Wert eins annehmen.

Theoretisch ist jede passende Funktion von η, welche die zwei eben erwähnten Bedingungen erfüllt, brauchbar. Es wird sich aber empfehlen sie so zu schreiben:

$$x = F(\eta) = \eta + f(\eta),$$

wobei $f(\eta)$ eine solche Funktion sein muß, daß sie gleichzeitig mit $\frac{d}{d\eta} f(\eta)$ für $\eta = 0$ den Wert Null annimmt.

Liegen mehrere Potentialmessungen vor, so können wir sagen, daß für die gemessenen Konzentrationen,

$$x_0 = \eta_0 + f(\eta_0),$$
$$x_1 = \eta_1 + f(\eta_1) \text{ ist.}$$

Wählen wir die Konzentration η_0 als Vergleichskonzentration, so können wir schreiben,

$$x_1 = m_1 x_0,$$
$$x_2 = m_2 x_0, \text{ usw.},$$

wobei die Größen m_1, m_2, usw. direkt aus der Nernstschen Formel auszurechnen sind. Diese können wir also als bekannte, gemessene Größen betrachten. Es ist daher

$$x_0 = \eta_0 + f(\eta_0),$$
$$m_1 x_0 = \eta_1 + f(\eta_1), \text{ usw.}$$

Enthält $f(\eta)$ n Konstanten, und betrachten wir jetzt x_0 auch als eine Konstante, so genügen n Messungen, um $n + 1$ Gleichungen aufzustellen und sämtliche Konstanten, inkl. x_0, auszurechnen. Auf diese Weise haben wir also die Ionenkonzentration einer beliebigen Lösung ausgerechnet.

Für die Bleinitratmessungen hat sich die Formel

$$mx_0 = \eta + a - (a^k + \eta^k)^{\frac{1}{k}},$$

mit $k = \frac{5}{4}$ als passend erwiesen. Die 0,01-norm. Lösung nahm ich als Vergleichslösung an, berechnete m für die übrigen Konzentrationen aus

$$m = \frac{e}{\varepsilon^{0,0295}},$$

wobei e das Potential der Konzentrationskette ist, und stellte a durch Probieren fest. Folgende Tabelle gibt die Resultate an.

$$x = \eta + 8{,}9 - (8{,}9^{1{,}25} + \eta^{1{,}25})^{\frac{4}{5}}.$$

(η = Zentimol pro lit.)

η	m gef.	m ber.	x	% Diss.
0,01	1,	1,	0,54	54.
0,05	2,98	3,11	1,68	34.
0,25	6,51	6,56	3,54	14.
0,40	7,61	7,56	4,08	10.
1,0	10,4	9,34	5,03	5.

Dementsprechend wäre die Dissoziation des **Bleinitrats** bei 0,01 norm. 54 %.

Wie in der oben erwähnten Arbeit ausführlich entwickelt wird, berechnet sich aus den Potentialmessungen von **Bleichlorat** die Dissoziation bei 0,01-norm. = 88 %.

Folgende grapihsche Methode, die aber prinzipiell genau dieselbe wie die eben angegebene ist, läßt sich sehr leicht durchführen und hat dabei den Vorteil einer viel größeren Übersichtlichkeit. In dem vorliegenden Fall genügt auch die Genauigkeit der Zeichnung.

Bedeutet x_0 die Bleiionenkonzentration in der willkürlich angenommenen Vergleichslösung, x die in einer zweiten, so ist m durch die Formel $x = mx_0$ festgelegt, und direkt aus der Formel

$$m = \frac{e}{\varepsilon^{0,0295}}$$

berechenbar. x und m können wir als Funktionen von η betrachten;

$$x = x_0 m = x_0 f(\eta); \quad \frac{dx}{d\eta} = x_0 \frac{dm}{d\eta} = x_0 \frac{d}{d\eta} f(\eta).$$

Für $\eta = 0$, ist aber $\frac{dx}{d\eta} = 1$, und

dementsprechend $\frac{d\eta}{dm}(\eta = 0) = x_0$.

Zeichnet man die m-η-Kurve, so kann man sie bis Null extrapolieren, und $\frac{d\eta}{dm}$ beim Nullpunkt ablesen. Dies ist in der Kurve V durchgeführt worden. Es geht daraus hervor, daß $x_{0,01} = 0{,}0060$ ist.

Ist die Lösung so verdünnt, daß wir die Dissoziation als vollständig betrachten können, so ist

$$x = \eta,$$

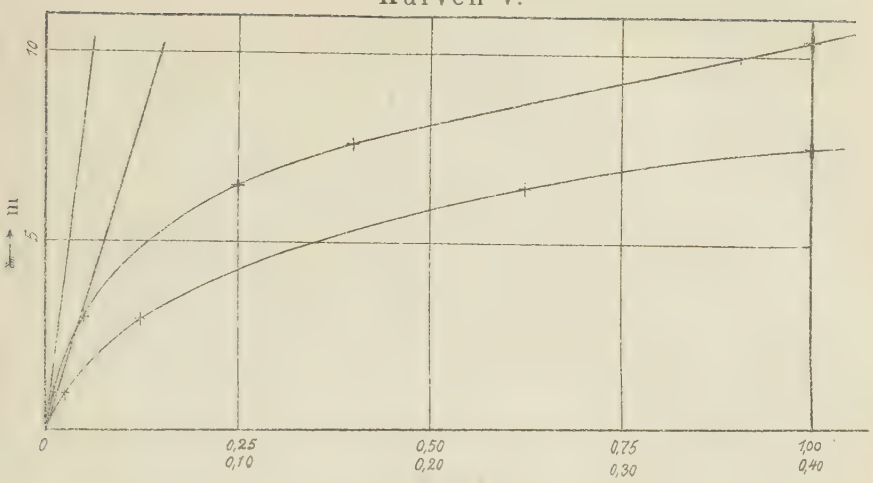
oder da $x = mx_0$ ist,

$$\eta/m = x_0,$$

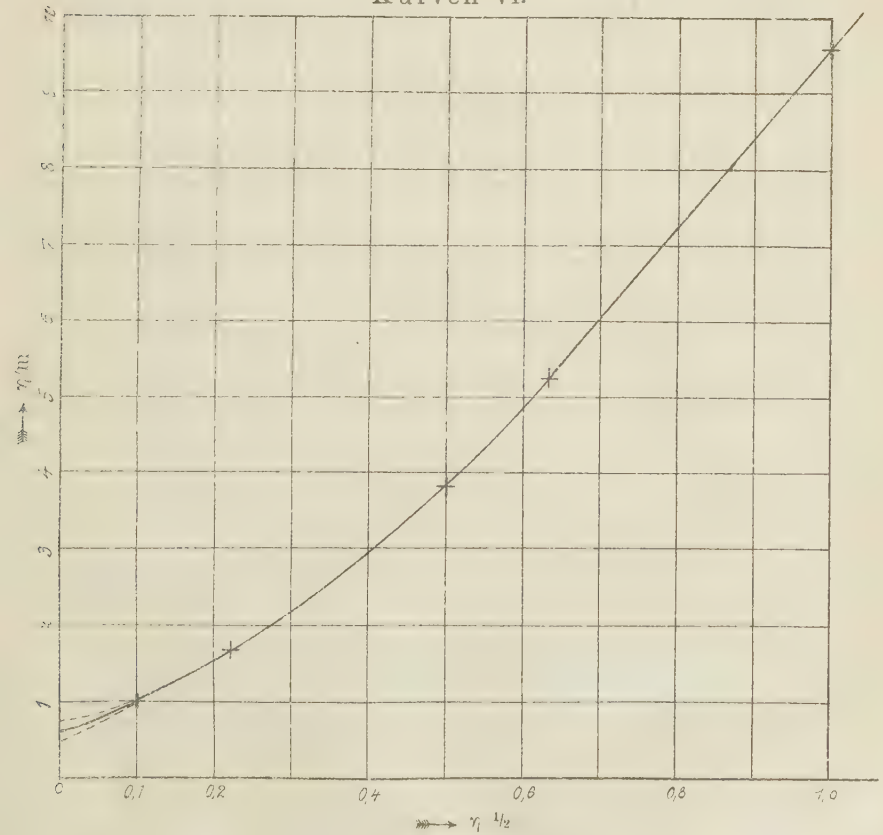
d. h. zeichnet man die $\frac{\eta}{m}$-η-Kurve, so muß sie bei $\eta = 0$ den Wert x_0 haben, und dabei der η-Achse parallel laufen. Die Kurve VI ist, um die bei kleineren Konzentrationen gemessenen Punkte mehr auseinander zu bringen, nicht gegen η, sondern gegen $\eta^{\frac{1}{2}}$ gezeichnet (Kohlrausch, Ztschr. f. Electroch., 1907, 333). Demnach wäre $x_{0,01} = 0{,}0062$.

Die Messungen mit Bleichlorat resp. Bleijodat haben sich bis jetzt nicht so zusammenfassen und einordnen lassen wie die mit Bleinitrat. Sie zeigen aber zweifellos, daß diese Salze sich gegen die entsprechenden Alkalisalze normal verhalten, und daß wir bis jetzt keine Säure finden konnten, die imstande wäre, das NO'_3-Ion des $Pb(NO_3)_2$-KNO_3-Komplexes zu ersetzen. Die Löslichkeitsbestimmungen der Alkalinitrate zeigen Komplexbildung zwischen Kaliumnitrat und Natriumnitrat, aber erst in konzentrierteren

Kurven V.



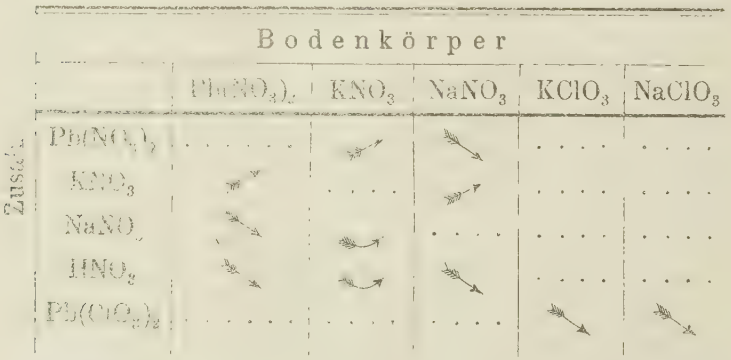
Kurven VI.



Lösungen. Die Löslichkeit von Kaliumnitrat wird durch Zusatz des anderen Salzes zuerst erniedrigt; die des sehr löslichen Natriumnitrats dagegen schon von Anfang an erhöht. Die Komplexbildung kann selbst in den konzentriertesten Lösungen nicht sehr beträchtlich sein.

Wie verschieden das Verhalten von Kaliumnitrat und Natriumnitrat gegen Salpetersäure ist, zeigt Kurve IV ganz besonders deutlich. Die Löslichkeit des Natriumnitrats wird sehr stark erniedrigt; die Erniedrigung im Falle des Kaliumnitrats ist sogar zum Anfang noch größer, erreicht aber sehr bald ein Maximum, um nachher schnell nach Null zurückzukehren und dann in eine sehr große Erhöhung umzuschlagen, infolge der Bildung eines sauren Salzes. (Vgl. Grosschuff, Ber. d. D. c. Ges. 37, 1489.) Diese Resultate berechtigen uns zu der Behauptung, daß die Verhältnisse im Falle der Alkalinitrate viel komplizierter liegen müssen, als wir bis jetzt angenommen haben.

Die Resultate der untersuchten Löslichkeitsverhältnisse lassen sich mit Hilfe der folgenden Tabelle zusammenfassen. Ein nach unten zeigender Pfeil bedeutet Löslichkeitserniedrigung, ein nach oben zeigender Erhöhung.



Nach der Ionentheorie sind qualitativ nur Erniedrigungen zu erwarten; wie man sieht, weichen ausschließlich die Systeme mit der Komponente Kaliumnitrat hiervon ab.

Zusammenfassung.

Jetzt sind wir erst imstande, eine allgemeinere Übersicht über unsere Messungen und Resultate zu gewinnen, und zuverlässige Schlüsse zu ziehen. Es läßt sich mit Sicherheit sagen, daß, falls die Flüssigkeitspotentiale zu vernachlässigen sind, entweder das Massenwirkungsgesetz für Lösungen von Bleinitrat versagt oder die Ionenverhältnisse sehr kompliziert liegen. Daß dieselben Gleichungen und Konstanten für Lösungen mit und ohne Natriumnitratzusatz (und auch, unter Berücksichtigung der Komplexbildung, mit Kaliumnitrat) gelten, spricht dafür, daß die Flüssigkeitspotentiale nicht beträchtlich sind, und die Übereinstimmung der Resultate von Potentialmessungen und Löslichkeitsbestimmungen ist eine starke Stütze dieser Ansicht. Sind in Bleinitratlösungen noch kompliziertere Ionen in größeren Mengen vorhanden, so scheint es merkwürdig, daß die Änderungen der Bleiionenkonzentration, selbst in so konzentrierten Alkalinitratlösungen sich so gut durch solche einfache Gleichungen wiedergeben lassen. Sonach scheint es, daß das Massenwirkungsgesetz nicht gilt, was meiner Ansicht nach auch zu erwarten war. Es scheint mir nämlich, daß sich die These aufstellen läßt, daß das Massenwirkungsgesetz in Lösungen nur dann gilt, wenn die Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Moleküle- resp. Ionengattungen sehr verschieden sind. Die These läßt sich, wenigstens den meisten Ionenreaktionen gegenüber, sehr gut aufrecht erhalten, und ich betrachte das Verhalten des Bleinitrats als einen weiteren Beleg dafür. In reinen Bleinitratlösungen gilt das Massenwirkungsgesetz nicht. Bei einem starken Zusatz von Alkalinitrat, besonders von Kaliumnitrat, wird die Pb^{--}-Ionenkonzentration zurückgedrängt, und die Abweichungen werden auch entsprechend kleiner. Deswegen dürfen wir die Gleichungen (9) und (7a) keines-

wegs als theoretische, sondern nur als empirische betrachten. Mit ihrer Hilfe können wir aus den bekannten Konzentrationen das Potential ausrechnen, und dementsprechend können wir sagen, daß x in diesen Gleichungen eine der wirklichen $Pb^{\cdot\cdot}$-ionenkonzentration proportionale Größe darstellt.

Wenn wir wirklich imstande sind, aus dem Potential die Bleinitratkonzentration auszurechnen, so muß die Größe γ_k, die wir für Kaliumnitratlösungen gefunden haben, innerhalb der natürlich ziemlich großen Fehlergrenzen, richtig sein. Da $\alpha(=[NO'_3])$ und $\Theta(=[K^{\cdot}])$ durch die überschüssige Kaliumnitratkonzentration festgestellt sind, so muß K_3 eine der wirklichen Dissoziationskonstante des $Pb(NO_3)_2$-KNO_3-Komplexes proportionale Größe sein.

Betrachten wir die Löslichkeitsbestimmungen, so sehen wir, daß die Löslichkeiten von Bleinitrat in verdünnten Kaliumnitratlösungen kaum aus den Potentialmessungen mit Genauigkeit auszurechnen sind, da die NO'_3-Ionenkonzentrationen in diesen konzentrierten Bleinitratlösungen, ohne Zweifel, nicht exakt festzustellen sind. Deswegen dürfen wir auf die gefundene Übereinstimmung nicht zu viel Gewicht legen. In den mit Kaliumnitrat gesättigten Lösungen ist es aber anders; da wir bei einer Konzentration von $KNO_3 = 3{,}2$ n. immer noch eine sehr schöne Übereinstimmung des gemessenen Potentials mit dem berechneten gefunden haben, so sind wir berechtigt, dies auch am Sättigungspunkt zu erwarten.

In Gleichung (16a) setzen wir

$$U + V = \frac{\alpha\Theta}{K_3} + \frac{\alpha_2}{K_1 K_2} + \frac{\alpha}{K_1} + 1 = \frac{\eta}{x},$$

so bekommen wir

$$C = C_0 + \eta_k,$$

d. h. die Annahme, die wir zuerst gemacht haben. Voraus-

gesetzt, daß man wirklich die Bleinitratkonzentration aus dem Potential ausrechnen kann, so ist dadurch die Richtigkeit von η_{ik} bedingt. Also, berücksichtigen wir, daß Konzentrationen aus Potentialdaten ausgerechnet nicht sehr genau sein können, daß auch die Löslichkeitserhöhungen, da die nur, der Größenordnung nach, ca. 10 % betragen, auf Exaktheit nicht viel mehr Anspruch machen dürfen, so müssen wir die Übereinstimmung zwischen dem berechneten Koeffizient, 0,45, und dem gefundenen, 0,51, als sehr befriedigend bezeichnen, da die Differenz innerhalb der möglichen Fehlergrenzen liegt, und doch das theoretisch zu erwartende Vorzeichen hat, und besonders da sie unsere übrigen Resultate und Überlegungen so gut bestätigt.

Trotz der Schwierigkeit Messungen zu erzielen, die genau genug sind, um entscheidende Resultate zu liefern, darf man doch, unter Zugrundelegung meiner Zahlen, folgendes sagen: Die Potentiale von Bleinitratlösungen, mit und ohne Zusatz von Natriumnitrat resp. Kaliumnitrat, sowie die gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussungen von Bleinitrat und Kaliumnitrat, lassen sich durch die Annahme der Existenz eines Komplexions $(PbKNO_3)^{\cdot\cdot}$ qualitativ und quantitativ innerhalb der Fehlergrenzen erklären. Der Wert der Konstante,

$$K_3 = \frac{[Pb^{\cdot\cdot}]\,[K^{\cdot}]\,[NO'_3]}{[(PbKNO_3)^{\cdot\cdot}]},$$

aus den Potentialmessungen abgeleitet, und durch die Löslichkeitsbestimmungen gestützt, beträgt $K_3 = 0{,}036$. Deswegen sind wir berechtigt, die Existenz des genannten Ions unter den angegebenen Bedingungen anzunehmen.

Wir haben also hiermit noch ein Beispiel von Komplexverbindungen in dem S. 4 genannten Sinn, und zwar gehört das Ion $(PbKNO_3)^{\cdot\cdot}$ einem bisher unbekannten Typus. Abgesehen von molekularen Zusammenlagerungen

einzelner Verbindungen, von stufenweiser Dissoziation, usw. ist kein anderer Fall bekannt, bei dem in das komplexe Ion sämtliche in der Lösung befindlichen Ionen eintreten. Es scheint also zuerst als ob kein „freies Ion“ hier vorhanden wäre, aber eine nähere Überlegung zeigt uns, daß dies doch der Fall sein muß. Das dem Komplexion, $(PbKNO_3)^{\cdot\cdot}$, entsprechende neutrale Salz wäre $PbKNO_3X_2$, wo X ein beliebiges, einwertiges Anion sein kann, d. h. das „freie Ion“ ist. Es muß, z. B. $PbCl_2$ in Kaliumnitratlösung bedeutend löslicher als im Wasser sein, wie auch tatsächlich von von Ende festgestellt worden ist. (Z. f. anorg. 26, 161—165.) Es wäre auch denkbar, daß das Komplexsalz irgend welches Anions mit diesem Kation eine genügend kleine Löslichkeit haben kann, um auskrystallisierbar, d. h., im festen Zustand existenzfähig, zu sein. In dem Fall würden wir ein Doppelsalz, $PbX_2 . KNO_3$, vor uns haben. Solche sind, bisher mindestens, unbekannt. Unsere Resultate sind also noch eine Stütze für die Ansicht, daß sämtliche Doppelsalze Komplexe neben einfachen Ionen liefern.

Was die wirkliche $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration in Bleinitratlösungen betrifft, so betrachte ich die in der Tabelle XIII, S. 40, angegebenen Werte als entschieden zu hoch, und zwar auf Grund folgender Überlegungen:

1. Sind die zwei Potentiale,

$$\text{Pb gegen 0,01 n. } Pb(NO_3)_2 = 0{,}469,$$
$$\text{Pb gegen 0,01 n. } Pb(ClO_3)_2 = 0{,}463,$$

richtig, so kann, selbst wenn die Dissoziation des Bleichlorats bei dieser Verdünnung vollständig wäre, die des Bleinitrats nur 63 % betragen.

2. Die empirische Methode liefert für 0,01-n. Bleinitrat Dissoziationswerte von nur 60 %. Die Kurve 6 ist besonders geeignet, uns die Größenordnung der wahrscheinlichen Fehler zu zeigen. Berücksichtigt man (1),

daß es keinen Grund gibt, anzunehmen, daß die Kurve nicht stetig und glatt bis $\eta = 0$ verlaufen sollte, (2) daß die Kurve bei $\eta = 0$ der η-Achse parallel sein muß, (3) daß die Kurve (da bei 0,0001-N. selbst die stärksten Elektrolyte nur bis ca. 98 % dissoziiert sind) diese Richtung nicht lang beibehalten kann, so kann man die untere und die obere Kurve als Grenzwerte, und die mittlere als einen wahrscheinlichsten Mittelwert betrachten. Daraus ergibt sich, $x_{0,01} = 0{,}0062 \pm 0{,}0015$, und dementsprechend schlage ich für das Normalpotential des Bleis als den wahrscheinlichsten Wert,

$$e = -0{,}403 \pm 0{,}003 \text{ Volt}$$

gegen die 1-n. Kalomelelectrode, resp.

$$e = -0{,}120 \pm 0{,}003 \text{ Volt}$$

gegen die Wasserstoffelektrode vor.

In vorliegender Arbeit wurde folgendes festgestellt:

1. Es wurden die gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussungen in den Systemen $Pb(NO_3)_2$ — KNO_3, $Pb(NO_3)_2$ — $NaNO_3$, KNO_3 — $NaNO_3$, KNO_3 — HNO_3, $NaNO_3$ — HNO_3, $Pb(ClO_3)_2$ — $KClO_3$, und $Pb(ClO_3)_2$ — $NaClO_3$ untersucht, und immer dort Abweichungen von der Nernstschen Theorie gefunden, wo KNO_3 einen der Bestandteile bildete.

2. Es wurden die Potentiale von Blei gegen Lösungen von Bleinitrat, resp. Bleichlorat, resp. Bleijodat, sowohl mit als ohne Zusatz der betreffenden Kalium- resp. Natriumsalze gemessen.

3. Es wurde mit Hilfe dieser Zahlen die Existenz des Komplexions, $(KPbNO_3)^{\cdot\cdot}$, in den KNO_3-$Pb(NO_3)_2$-Lösungen bewiesen.

4. Es wurde auf Grund einer eigenen Methode das Normalpotential des Bleis zu — 0,120 Volt gegen die Wasserstoffelektrode berechnet.

Lebenslauf.

Ich, Warren Kendall Lewis, bin am 21. August 1882, zu Laurel, Delaware, U. S. A., als Sohn des Landwirts Henry Clay Lewis, und seiner Ehefrau Martha, geb. Kinder, geboren. Meinen ersten Unterricht genoß ich in der Volksschule meiner Geburtsstadt. Im September 1898 trat ich in die "Newton High School" ein, wo ich, im Juni 1901, das Zeugnis der Reife erhielt. Danach wurde ich auf dem "Massachusetts Institute of Technology" immatrikuliert, und besuchte dasselbe bis ich im Mai 1905 den Grad "Bachelor of Science" erreichte. Bis Juni 1906 war ich daselbst als "Assistant in Technical Chemistry" tätig, zu welchem Termin ich die "Swett Fellowship" erwarb. Ich siedelte darauf nach Deutschland über, und bezog die Universität Breslau. Ich bestand im März 1907 das Verbandsexamen, und, am 1. Juli 1908, das Examen rigorosum. Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Bartlett, Bates, Baumgartner, Croß, Currier, Dewey, Earle, Fay, Gill, Hall, Herz, Ladenburg, Lanza, Loeffler, Lummer, Merrill, Miller, Moore, Mulliken, Norton, Noyes, Pope, Rambeau, Rosanes, Sackur, Sedgwick, Thorp, Walker.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.